

⑪ 公表特許公報 (A)

平2-500837

⑫ 公表 平成2年(1990)3月22日

⑬ Int. Cl.
C 30 B 29/04
C 23 C 14/06
14/32

識別記号

府内整理番号

8518-4C
8722-4K
8520-4K※

審査請求 未請求
子備審査請求 未請求

部門(区分) 3 (1)

(全 20 頁)

⑭ 発明の名称 ダイヤモンド膜のデポジション方法

⑮ 特願 昭63-506276

⑯ 出願 昭63(1988)6月27日

⑭ 脳訳文提出日 平1(1989)2月27日

⑮ 国際出願 PCT/US88/02225

⑯ 國際公開番号 WO88/10321

⑰ 國際公開日 昭63(1988)12月29日

⑭ 优先権主張 ⑮ 1987年6月25日 ⑯ 米国(US) ⑰ 067,298

⑭ 発明者 レイバレイス ジョン ダブリュー アメリカ合衆国 テキサス州 77035 ヒューストン パーリングホール 5807

⑮ 出願人 ユニヴァーシティ オブ ヒューストン ユニヴァーシティ 4800 パーク アメリカ合衆国 テキサス州 77004 ヒューストン カルホーン

⑯ 代理人 弁理士 中村 稔 外7名

⑭ 指定国 A T, A T(広域特許), A U, B B, B E(広域特許), B G, B J(広域特許), B R, C F(広域特許), C G(広域特許), C H, C H(広域特許), C M(広域特許), D E, D E(広域特許), D K, F I, F R(広域特許), G A(広域特許), G B, G B(広域特許), H U, I T(広域特許), J P, K P, K R, L K, L U, L U(広域特許), M C, M G, M L(広域特許), M R(広域特許), M W, N L, N L(広域特許), N O, R O, S D, S E, S E(広域特許), S N(広域特許), S U, T D(広域特許), T G(広域特許), U S

最終頁に続く

抄書(内容に変更なし)

請求の範囲

1. その上へ薄膜をデポジションさせるべきであるサブストレート物品の裏面を、裏面が炭素、酸素又は窒素を含む異化学種を含まないように清浄にすること、及び

低エネルギー、質量選択されたイオンビームを清浄にされた裏面上へ差し向けること

を含むサブストレート物品上への薄膜のデポジション方法。

2. その上へ薄膜をデポジションさせるべきであるサブストレート物品の裏面を、裏面が原子的に清浄であるように清浄にすること、及び

原子的に清浄な裏面上へ低エネルギー、質量選択されたイオンビームを差し向けること

を含むサブストレート物品上への薄膜のデポジション方法。

3. その上へダイヤモンド薄膜をデポジションさせるべきであるサブストレート物品の裏面を、裏面が炭素、酸素又は窒素を含む異化学種を含まないように清浄にすること、及び

清浄にされた裏面上へ低エネルギー、質量選択された炭素イオンビームを差し向けること

を含むサブストレート物品上へのダイヤモンド薄膜のデポジション方法。

4. 炭素イオンが C^{+} イオン又は C_{2}^{+} イオン(ここで α は正の整数である)からなる請求の範囲と記載の方法。

5. 炭素イオンが C^{+} イオンである請求の範囲と記載の方法。

6. その上へ多成分薄膜をデポジションさせるべきであるサブストレート物品の裏面を、裏面が原子的に清浄であるように清浄にすること、及び

原子的に清浄な裏面上へ、デポジションさせるべき多成分薄

膜の成分を含む複数の低エネルギー、質量選択されたイオンビームを同時に差し向けること

を含むサブストレート物品上への多成分薄膜のデポジション方法。

7. サブストレート物品上に原子的に清浄な裏面を与えること、原子的に清浄な裏面へ低エネルギー、質量選択された炭素イオンビームを差し向けること、及び

裏面上へドーベントイオンビームを差し向けること

を含むドープトダイヤモンド半導体の製造方法。

8. 炭素イオンビームとドーベントイオンビームとを同時に原子的に清浄な裏面上へ差し向ける請求の範囲と記載の方法。

9. サブストレート物品が单結晶シリコン、ゲルマニウム、二酸化ケイ素、金、GaAs, InP, 炭素ベースポリマー、ガラス、石英、硅酸塩媒体、及びニッケルからなる群から選ばれる請求の範囲と記載の方法。

10. サブストレート物品上に原子的に清浄な裏面を与えること、原子的に清浄な裏面上へ低エネルギー、質量選択された炭素イオンビームを差し向けること、及び

裏面上へドーベントイオンビームを差し向けること

を含む方法によって製造されるドープトダイヤモンドベース半導体。

11. サブストレート物品上に原子的に清浄な裏面を与えること、炭素イオンの供給を生じさせること、

炭素イオンを質量選択すること、

炭素イオンから高速中性子を分離すること、

炭素イオンのエネルギーを、該エネルギーが約1~300eVの範囲になるように調節すること、及び

特表平2-500837(2)

サブストレート物品の原子的に清浄な表面上へ質量選択された炭素イオンを差し向けること
を含むサブストレート物品上へダイヤモンド膜をデポジションさせる方法。

12. 超高真空中条件下でデポジションを行う請求の範囲11記載の方法。

13. サブストレート物品の原子的に清浄な表面が約 10^{-1} torr未満の圧力を有する雰囲気中で保たれる請求の範囲11記載の方法。

14. その上にダイヤモンド膜をデポジションさせるべきである表面を、該表面が炭素、酸素又は窒素を含む真化学種を含まないように清浄にすること、
炭素イオンの供給を生じさせること、
炭素イオンを加速させること、
加速した炭素イオンを質量選択すること、
質量選択された炭素イオンをビームに集束すること、
質量選択された炭素イオンを减速させること、及び
减速した、質量選択された炭素イオンを清浄にされた表面上へ差し向けること
を含む表面上へのダイヤモンド膜のデポジション方法。

15. 炭素イオンビームから高速中性種を除去する工程をも含む請求の範囲14記載の方法。

16. 高速中性種をそらせ板によって除去する請求の範囲15記載の方法。

17. 質量選択された炭素イオンをそのエネルギーが約40～約180eVの範囲になるように减速させる請求の範囲14記載の方法。

18. デポジションチャンバー内に電気的に接地されたサブストレートを位置決めする工程、

サブストレートを原子的に清浄な表面を有するように調整しつつデポジションチャンバー内の圧力を 1×10^{-1} torr以下に保つことによってデポジション中該表面を原子的に清浄な状態に保つ工程、

接地されたサブストレートより1～300eV高く保たれたイオン化領域内で炭素含有物質から気体状イオン源を発生させる工程、

イオンをイオン化領域から電磁的質量アナライザー中へ差し向ける工程、

^{14}C イオンを質量アナライザーから出て行くように選択する工程、

該 ^{14}C イオンビームから複数中性粒子を除去するために該ビームを平行板コンデンサーを通して送ることによって該 ^{14}C イオンビームをベンドを通して差し向ける工程、

該サブストレートのすぐ前の减速器レンズを通して該 ^{14}C イオンビームを差し向ける工程、

炭化物結合によって該サブストレート表面に結合された炭素層を生成するに十分なビームエネルギーで該イオンビームを原子的に清浄なサブストレート表面上に衝突させる工程、及び
所望の厚さのダイヤモンド層であって、含まれている水素又は酸素が実質的に無いダイヤモンド層で該炭化物結合炭素層を被覆するに十分な時間、少なくとも約100Vのビームエネルギーで該イオンビームを該炭化物結合炭素層上に衝突させる工程

を含むサブストレート上にダイヤモンド構造を有する化学的に

結合された炭素ベース膜をデポジションさせる方法。

19. イオンビームを約10eV～約250eVのエネルギーで該サブストレート上に衝突させる請求の範囲18記載の方法。

20. 衝突するイオンビームのエネルギーが約30eV～約175eVである請求の範囲18記載の方法。

21. サブストレートがAl、Ba、Ca、Fe、Mn、Mo、Ni、Si、Sr、Ta、Th、Ti、W、V、Zr、これらの合金又は複合物である請求の範囲18記載の方法。

22. サブストレートがCr、Co、Cu、Pb、Mg、Pd、Pt、Sb、Zn、これらの合金又は複合物である請求の範囲18記載の方法。

23. サブストレートがNi、Si、Al、Ta又はVである請求の範囲18記載の方法。

24. 水素又は酸素を実質的に含まないでかつダイヤモンド微細構造を有する前側炭素層を含み、かつ前側炭素層が、炭化物結合によって該サブストレートに化学的に結合されている炭素の後側原子層を被覆しつつ該後側原子層に化学的に結合される、サブストレート上にイオンビームデポジションによってデポジションさせた炭素ベース膜。

25. その上へダイヤモンド薄膜をデポジションさせるべきである非平面状サブストレート物品の表面を、該表面が炭素、酸素又は窒素を含む真化学種を含まないように清浄にすること、及び
発散する低エネルギー、質量選択されたイオンビームを清浄にされた表面の近傍中へ差し向けること、
を含む非平面状サブストレート物品上への薄膜のデポジション方法、

26. サブストレート物品上に原子的に清浄な表面を与えること、

原子的に清浄な表面上にダイヤモンド膜をデポジションさせるために該表面へ低エネルギー、質量選択された炭素イオンビームを差し向けること、及び

ダイヤモンド膜をデポジションさせているときにダイヤモンド膜中へ蒸着によってドーパントを注入させること
を含む方法によって製造されるドープダイヤモンドベース半導体、

27. 清浄にすることが粒子ビームによって行われる請求の範囲3記載の方法、

28. 粒子ビームが低エネルギー、質量選択された炭素イオンビームである請求の範囲27記載の方法、

29. 粒子ビームが希ガスイオンを含む請求の範囲27記載の方法、

30. 粒子ビームが反応性イオンを含む請求の範囲27記載の方法、

31. 清浄にすることが表面を加熱することによって行われる請求の範囲3記載の方法、

特許(内容に変更なし)

男 女

ダイヤモンド膜のデポジション方法

詳細な説明

本発明は1987年5月25日付出版の米国特許出版第067,298号の部分複数出願である。

本発明は化学的に結合されたダイヤモンド又はダイヤモンド様薄膜の製造に関する。特に、本発明はイオンビームデポジションによって製造されるかかる膜に関する。

ダイヤモンド様薄膜のデポジションは約30年間熱烈な研究の主題であった。この研究は過去数年間の間に著しく加速された。ダイヤモンド様薄膜の基本的関心はダイヤモンドの一連の特異な物理的性質由来する。すなわち、ダイヤモンドは知られている最も硬い物質であり、優れた電気絶縁体であり、しかも知られている最も良好な熱伝導体であり、高度の熱強度を有し、かつスペクトルの紫外、可視及び赤外領域に於て高度に透明であり、化学的に不活性であり、従って酸化及び腐食に対して抵抗性があり、かつ生物学的に体組織と相容性である。

真のダイヤモンド膜を製造しようという企画は数桁の大きさの範囲にわたって変化する性質を有する炭素膜をもたらした。例えば、かかる膜の電気抵抗率は 10^{-1} ~ 10^{11} Ω·cmの間で変化すると報告されている。これらの膜の幾つかの特異な性質及び特殊な目的のための所要な性質の組み合わせの“調整”の可能性は種々の用途のためのかかる膜の多くの利益をもたらす。提案されている用途には、光学的コーティング(特に危険な環境及び大気圏外空間用)；磁気記録媒体(例えばコンピューターディスク)用の保護薄膜コーティング；半導体用適用の熱シンク及び高熱伝導率コーティング；固体デバイス；温気パリヤー；摩耗学的用途のための低摩擦コーティング；医学用途のための体組織と相容性の

モンドとは反対に)膜をデポジションするために本発明の方法を用いることができる。別法では、ダイヤモンド様薄膜の生成に有利なようにサブストレート温度を調節することができる。一般に、高いサブストレート温度はダイヤモンド膜よりもダイヤモンド様薄膜の生成に有利である。選ばれる特別な温度は被覆されるべきサブストレートによって異なる。例えば、350°Cのサブストレート温度に於ては、低エネルギー、質量選択されたC+イオンビームはニッケルサブストレート上にダイヤモンド膜を生成しない(第11回参照)。対照的に、かかるビームは600°Cに保たれた金サブストレート上にダイヤモンド膜を生成する。

異なる炭素相の性質は炭素結合の性質又は炭素の電子構造に強く関係するように思われる。立方晶系ダイヤモンドはSP³四面体構造を有し、各炭素原子は4個の異なる炭素原子と結合し、“結晶(diamond)結合”は存在しない。反対に、黑鉛はSP²構造を有し、各炭素原子は2次元配列の3個の炭素原子のみと結合し、強引のπ型軌道は“結晶(diamond)結合”(又はπ電子結合)を形成する。“無定形炭素”とは炭素マトリックスを意味し、SP³、SP²又はSP¹の任意の可能な混合物を含み、かつ結晶性の高い範囲の秩序が無い。“ダイヤモンド様”又は“ダイヤモンド”コーティングという用語はSP²電子配置を有する膜のためにとておられるべきである。“-C”という用語は無定形炭素を意味するが、“-C:H”は炭化水素物質を意味し、水素含量は約10%~約70%の間で変化する。後者に於ては、水素-炭素結合はダイヤモンドと同様なSP²構造をもたらすことができ、直しC-H結合は3次元ダイヤモンド格子を形成させ、かくして構造を固める。かくして、異なる炭素膜の性質の顕著な変化は局在化構成の性質を反映し、黒鉛膜からダイヤモ

特表平2-500837(3)

ある保護コーティングなどが含まれる。

ダイヤモンド様膜についての文献には数百の刊行物が含まれ、そのほとんどが1980年以降に出ていている。

ダイヤモンド様薄膜の研究は、これらの膜の研究に用いられているあいまいなつか首尾一貫しない命名によって複雑化されている。これらの膜は“ダイヤモンド様膜”、“硬質炭素膜”、“硬質炭素”、“-C:H”、及び“-C”と呼ばれている。過去に於て、非常に類似した材料を記載するのに異なる名称を用いており、一方他の時代には非常に異なる材料へ同じ名称を用いている。この混乱は炭素膜の分野が幾つかの純粋な炭素相ならびに炭化水素化合物をカバーする限り見のがされている事実にも關係がある。炭素の2つの最も良く知られている結晶相は黒鉛(安定な六方晶形)とダイヤモンド(非安定な立方晶形)である。ダイヤモンドは非常に高い温度及び、圧力に於て安定である。過去20年間に、3つの付加的な非安定炭素相：ロンスライト(六方晶形ダイヤモンドとしても知られている)；チャオタイト(六方晶形高圧炭素相)；及び、2つの他の立方晶形、高圧炭素相が発見された。炭素相の性質についての現在のデータは立方晶形ダイヤモンド又は黒鉛に関するものであり、他の相の性質については入手できる情報は極めて少ない。

本明細書の目的のためには、“ダイヤモンド”という用語は炭素原子がSP²混成を有する純粋な炭素材料を意味するために用いられる。“ダイヤモンド様”という用語はSP²及びSP¹混成結合の混合物を有する炭素デポジット(carbon deposit)を意味する。特別な混合状態にある炭素原子の分率は広範囲にわたって変わり得る。非常に低い運動エネルギー(約2.0eV未満)のC+イオンビームを用いることによってダイヤモンド様(ダイヤ

F膜までの範囲にわたることができる。

黒鉛は包囲条件下で安定な炭素相である。かくして熱的炭素膜を用いる種々の表面上への炭素のデポジションは黒鉛又は無定形炭素膜のいずれかの生成をもたらす。かかる膜は高い電気導性及びスペクトルの可視及び赤外部分の両方の高い吸収係数を有する。ダイヤモンド様の準安定性は生成のために非常に高い圧力及び温度が所要である。この圧力/温度作用領域はルーチンの実験用途では実際的でないので、ダイヤモンド膜の製造には下記の2つの基本的方法が採用された。

(a) 発生しつつある炭素層中に“サーモルスパイク(thermal spike)”と呼ばれる局在化した(約20Å)高圧/高圧領域を生成するためにエネルギーをもった原子種(約10~1000eV)を用いる。エネルギーをもった原子種は、熱的炭素層と同時に発生しつつある膜に衝突しているイオン化又は中性原子あるいは炭素含有分子(追加の熱的炭素不要)あるいは任意の他のイオン(例えばF⁺)であることができる。及び

(b) ダイヤモンド層の生成をもたらす高温に於ける炭化水素(例えばメタン)と水素との間の化学反応。

かかる膜の性質を特別な用途に適合するように調整することは、時々、デポジション中又は後に、レーザー放射線、エネルギーをもったイオン(約10~1000keV)などを用いる膜のアニーリングによって達成される。

最も古いダイヤモンド様膜デポジション方法は、サブストレート表面上に衝突する低エネルギー炭素ビームを用いて炭素のデポジションをもたらすことを含む。炭素イオン及び原子は、約20~50ミリtorrの圧力で操作される磁気的に閉じ込められたプラズマ内で炭素電極のAr+スパッタリングによって典型的に生成

される。炭素原子は同じプラズマ環境内でさらにイオン化され得る。かかる系に於て、C⁺及びAr⁺イオンは約10⁻⁴~10⁻⁵ torrに保たれたデポジションチャンバー中へ導入されかつ約50~100eVの範囲のエネルギーへ試料に向かって加速される。

イオンビームデポジション技術は下記のような幾つかのサブカテゴリに分けることができる。

- (a) 炭素/炭化水素原子を生成させ、抽出し、割離された量のエネルギーを与え、かつサブストレート上へ差し向ける一次イオンビームデポジション技術。炭素/炭化水素イオンを質量選択する。これらの系中の炭素イオンは膜形成に所要な炭素の供給とダイヤモンド構造生成のために所要な"サーマルスパイク"のエネルギー源の両方のために用いられる。
- (b) エネルギーをもったイオンビーム(通常不活性ガスイオンビーム)を黒船的上へ差し向けてから得られるスパッターされた炭素原子及びイオンをサブストレート上へデポジションさせるイオンビームスパッタリングデポジション技術。これらの炭素種のエネルギー分布は一次イオンビームの性質、イオンのエネルギー及び入射角に依存する。かつ
- (c) 上記(a)又は(b)のいずれかの炭素フラックスに加えて、第2の不活性反応性イオンビームを被覆されるべきサブストレート上へ同時に衝突させる二重イオンビーム(dual ion-beam)技術。炭素フラックスは、追加イオンビーム"サーマルスパイク"が生成されるので、エネルギーをもった又は熱的炭素種からなり得る。この補足的なイオンビームは黒船/無定形炭素領域の優先的スパッタリングによって膜の"ダイヤモンド様"成分を増加させる。

異なるイオンビームデポジション系では、炭素種の性質及びエ

るが、他の炭化水素も成功裏に用いられており、時にはより高いデポジション速度をもたらす。CVD膜の真の結晶性ダイヤモンド構造は現在十分に確立されている。

以下、炭素デポジションに関するパラメーターを掲げる。この議論は特別なデポジション方法とは無関係であり、炭素膜の成長及び最終形に及ぼすパラメーターの影響の点で示される。

衝撃する炭化物の性質

水素及びアルゴンのような非炭素種と共に炭素イオン(正及び負の両方)及び炭素原子、種々の炭化水素基及びイオン、並びに炭素クラスターを含む多種の衝突用製化学種が用いられる。観化学種の性質は衝突炭素のフラックス及び付着確率に影響を与え、それによってデポジション速度を左右する。用いられる化学種の性質はデポジションしたまゝの炭素膜の性質及び構造にも影響を与える。炭化水素放出系で生成される膜は典型的に大きい水素含量を有する(日/ニ原子比は数%から100%まで変わら得る)。サブストレート上を衝突するフラックスの正確な組成は、非常に狭い適度範囲内であっても、特別な性質を有するダイヤモンド様膜の生成にとって極めて重要であり得る。例えば、CVD方法の中には、メタン濃度が約0.3~2%の範囲のメタン/水素混合物を用いるものもある。この限界範囲内でも、メタン濃度の変化が膜生成に強く影響することがわかっている。

ダイヤモンド膜の生成に含まれる機構は十分にはわかっていない。これらの方法に於て重要な役割を演じ得る3種の異なる化学種(炭素を加えて)は、水素、炭化水素及びアルゴンであると考えられる。水素は、2つの明確な目的、すなわち(a)炭素SP³結合の安定化及び"懸垂(dangling)結合"の緩和(原子状水素による)、及び(b)膜から発生する炭化水素の生成による黒船及

エネルギー分布、ビームフラックス密度、デポジション中の包囲圧力、及び衝突フラックス中の非炭素種の組成のような固有のデポジションパラメーターが著しく異なる。ダイヤモンド様膜生成のためのこれらのデポジションパラメーターの幾つかの意義について以下に論じる。

ダイヤモンド様膜を生成させるため種々のプラズマデポジション技術も用いられて来た。種々の炭化水素ガスのプラズマデポジションは直にバイアスされた電極上に置かれたサブストレート上の炭素膜のデポジションをもたらす。無線周波数、DC及びパルス状プラズマ系が用いられた。炭化水素ガスの型、プラズマ分解電力及びサブストレートバイアスのようなこの技術に関連する幾つかのプロセスパラメーターを変化させかつ制御することができる。しばしば、アルゴン/炭化水素ガス混合物が用いられ、生成しつつある膜のAr⁺衝撃をもたらし、膜の黒船及び無定形炭素成分を優先的にスパッターしかつ一部を除去する。これらの技術には比較的高い水素含量が典型的である。

ダイヤモンド様炭素膜を生成させるためには、化学蒸着(CVD)方法も用いられた。CVDダイヤモンド膜生成の基本的原理は、むしろ準安定条件でのダイヤモンド構造物の自発的成長のための化学的活性化炭化水素フラグメント(イオン及び基)の使用である。典型的な実験に於て、メタンと水素ガスとの混合物(約1メタン)を系中へ導入し、駆動源(熱フィラメント、無線周波数又はマイクロ波プラズマ)を用いて炭化水素フラグメント、原子状水素及び炭素種を生成させる。ダイヤモンド膜は約100~1000°Cの範囲の温度に保たれたサブストレート上にデポジションされる。かかるダイヤモンド膜生成はメタン濃度及びサブストレート温度に強く依存する。メタンの使用が極めて普遍であ

るが、他の炭化水素も成功裏に用いられており、時にはより高いデポジション速度をもたらす。CVD膜の真の結晶性ダイヤモンド構造は現在十分に確立されている。

イオンエネルギー

CVD法は多分例外であるが、ほとんどの技術に於てダイヤモンド様膜デポジションにとってイオンエネルギーは極めて重要なパラメーターである。イオンエネルギーは下記の幾つかの方法で膜の生成に影響を与える。

- (a) 初期段階に於て、イオンエネルギーは、膜とサブストレートとの間のより良い付着に寄与することができる準安定相(例えば炭化物性の相)の生成を強制することができる。
- (b) イオンエネルギーは準安定炭素相の生成のために不可欠な膜中の"サーマルスパイク"の原因となる。約4Vの程度の最小イオンエネルギーが必要となり得る。
- (c) 数十eV以上のイオンエネルギー(含まれる観化物種及び入射角による)が、黒船領域の優先的スパッタリングのため及び最終生成物中のSP³混成炭素の百分率を増加させるために必要である。エネルギーをもつ炭素イオンによる膜の自己スパッタリングが高いデポジション速度に於ける決定的因子となり得る。というのは、高いイオンエネルギーでは、スパッタリング速度がデポジション速度を越える可能性があるからである。

特表平2-500837 (5)

優先的スパッタリングのもう1つの有利な効果は裏面の不純物の除去が可能だということである。

(d) 鉛箔 eV 以上のエネルギーをもつイオン（含まれる親化学種によるが）は原子置換を生じさせることによって生成しつつある構造を損い、それによってデポジションの SP³ 性を破壊する可能性がある。しかし、高いデポジション温度（約 400 ~ 700 °C）は損傷をアニーリングし、その結果ダイヤモンドの生成をもたらす。

(e) 1 keV 以上のエネルギーをもつイオンは膜中へ注入される。欠陥のアニーリングを可能にする適当な条件下で、ダイヤモンドの内部成長が起こる。多くの実際的系に於て、デポジションのために用いられる化学種のエネルギー分布は非常に広くかく制御されないので、最終生成物の再現性は不可能となる。

もう1つの重要な因子は、特に高エネルギーに於ける、銛用イオン又は中性原子の温度深さプロファイル及び損傷深さプロファイルである。これらのプロファイルは通常一様でなく、親イオンの性質、サブストレートの性質及びイオンエネルギーによって決定される深さをもつ最大値を有するガウス形を有する。かくして、深さの関数として変わる性質を有する膜が形成される。

入射炭素フラックス

膜の最終的性質に及ぼす入射炭素フラックスの影響は十分にはわからないが、フラックスが一般に膜の構造及び性質を制御する主なパラメーターの1つであることは確立されている。例えば、無線周波放電プラズマ源の電力はフラックス効果に寄せられる炭素膜の光学的性質（例えば吸収係数又はエネルギーーバンドギャップ）に強い影響を有することが発見されている。フラックスは C⁺ イオン注入中ダイヤモンドが生成される温度範囲を著しく変

表面粗さもダイヤモンド膜の結晶成長に影響を与える。引張り傷は結晶の生成の核形成部位として働く。平滑及び粗い、单結晶／多結晶及び無定形を含む種々のサブストレート特徴を有する種々の物質上でダイヤモンド膜が成功裏に製造された。考慮されるべき付加的なサブストレート因子はサブストレート表面の清浄度である。多くの系に於て、サブストレート表面のスパッタリング及びアニーリングを、炭素デポジションの前に清浄な表面を得るために行うことができる。

サブストレート温度

窒素及び保護（液体窒素）に於て、ダイヤモンド膜の成功裏のイオンビーム及びプラズマデポジションを行った。対照的に、CVD 法では、典型的に約 800 ~ 1000 °C の反応温度が所要である。約 100 °C より高い温度に於てかかる膜を製造しようとする試みは、ある場合には失敗した。これらの場合には、高温を有する表面上への炭素膜の付着系数が小さかったようである。この既往についての可能な説明として、プラズマ質含炭化水素膜の核生成のための温度依存性凝縮速度の影響が与えられた。高温に於けるダイヤモンド膜生成を妨害する可能性のあるもう1つの影響はサブストレート中の炭素の拡散である。かかる影響は Ni (II) 上にデポジションされかつ次に 400 °C より高い温度へアニーリングされた炭素膜について観察された。デポジション速度が拡散速度より低いならば、膜の生成は起こらない。高いサブストレート温度に於ける気状炭素化合物の生成は炭化水素デポジション及び二重の炭素／水素デポジションについてはもっともらしいが、炭化水素又は水素が存在しないイオンビームデポジションについてはありそうもない。エネルギーをもった粒子のスパッタリングによって除去される基板デポジットの高温に於ける生

化させることも報告されている。膜の成長機構及び最終的微細構造に及ぼすフラックスの影響（深謎技術に於て一般的に見られる現象）とは別に、フラックスは、(a) サブストレート温度の上界、(b) 包囲圧力の増加、(c) イオンが純縫性サブストレート上に衝突するときの帶電効果の増加、(d) エネルギーをもった粒子の衝突に於ける多直衝突効果の生成、及び(e) 銛用炭素フラックスと包囲ガス圧力との間の比を増加して、かくして炭素膜中に捕捉される不純物の濃度の減少のような炭素膜の最終的性質に影響を与える点第2の効果と関連させることもできる。

サブストレートの性質

サブストレートの性質は炭素膜生成に強い影響を与える。これは深謎技術に於ける公知の現象である。サブストレート物質は種々の方法で炭素膜に影響を与える。安定な炭化物を生成する物質は強力に付着する膜を形成する可能性が大きく、通常炭素粒子に対して高い付着確率を有し、炭化物がサブストレートと最終膜との間の中間層として囲く。エネルギーをもった炭素種は安定な炭素表面層を生成する代わりにサブストレート中へ拡散する可能性があるので、サブストレート中の炭素／炭化物摩耗度も考慮されるべきである。エピタキシャル成長が考えられるならば、サブストレート種子とダイヤモンド種子との周の適合が重要である。ダイヤモンド膜は、幾つかのデポジション技術を用いて、ダイヤモンドシード上で成功裏に成長させられた。ニッケル (II) はダイヤモンドと類似した種子定着を有し、エピタキシーを得るために用いられた。サブストレートの結晶粒度及び配向もエピタキシャル成長を決定するパラメーターである。ダイヤモンド種子とサブストレート配向との間の相関関係は、例えば SI (100) サブストレート上の CVD デポジションの場合に見いだされている。

底は最後に挙げた系についてのより合理的な説明である。

ある場合には、約 300 °C 以上に加熱されたサブストレート上へのデポジションは、低い電気抵抗率（約 1.0 ~ 0.1 Ω · cm）及びより低濃度に於て同様なサブストレート上にデポジションされた膜に比べた硬度の減少によって示されるように黒鉛様膜の生成をもたらした。ダイヤモンド上への低エネルギー C⁺ デポジション又はダイヤモンド中への高エネルギー C⁺ 注入とそれに続く内部ダイヤモンド成長のいずれかのためには、ダイヤモンド生成のために約 400 ~ 700 °C の範囲の温度が所要であった。

前に述べたように、イオンビーム及びプラズマデポジション膜とは対照的に、CVD ダイヤモンド膜は約 800 ~ 1000 °C のサブストレート温度が所要である。これは、かかる高温に於ける高い拡散速度のためにサブストレートとダイヤモンド膜との間に薄い炭化物層の生成をもたらす可能性がある。従って、かかる条件は、薄い界面層又は高温が許容できない多くの可能な用途を無くすることになる。

包囲圧力

ダイヤモンド又はダイヤモンド膜のためのほとんどのデポジション系に於ける典型的な圧力は 10⁻⁴ torr 以上である。水素、アルゴン及び炭化水素のような気体の比較的高い分圧が時にはデポジションスキーに於て不可欠の要素である。研究者の中にはダイヤモンド膜生成は気体圧力には依存しないという意見の人もあるが、このことは立証されてはいない。多くの場合、比較的高い酸素及び窒素濃度が膜中に見いだされ、それが膜の性質の幾つかに影響する可能性がある。制御されない真空条件は多くのダイヤモンド膜デポジション系の悪い再現性の理由の1つとなり得る。

ダイヤモンド構造中のダイヤモンドSP³結合の安定化に於ける分子状水素の役割も疑わしい。原子状水素が真のダイヤモンド表面の安定化に1つの役割を演じていることは公知である。しかし、原子状水素生成のためには、十分なり。圧に加えて、非常に高い温度（約1000°C以上）又は周波的電源が所要である。原子状水素のもう1つの有利な影響は黒鉛構造を選択的にエッチングして高百分率のダイヤモンドをもたらすことである。水素はダイヤモンド除去よりも黒鉛除去に数倍以上の大きさで有効である。

化学蒸着(CVD)の技術は、多分、サブストレート上へのダイヤモンド膜のデポジションのために最も広く試みられた方法である。化学蒸着では、炭化水素を熱又は放射線によってイオン化ガス/電子混合物へ分解し、それを基板サブストレート上へデポジションさせる。デポジション膜中に於ける黒鉛形炭素の生成を防止するため、典型的には、分解される前の炭化水素へ水素又は水素プラズマを加える。得られるダイヤモンド膜は真のダイヤモンドよりも典型的にダイヤモンド様であり、望ましくない含量の水素を含む。

イオンビームデポジション技術に於ては、サブストレートを高電位で衝撃する。再び、かかる技術によってデポジションされたと報告される膜も真のダイヤモンド膜よりもむしろダイヤモンド様である。

炭素、窒素及び酸素のイオンを用いる表面の低エネルギー反応性イオン衝撃による実験は、気状反応生成物及び表面膜の成長及び性質の両方が衝撃ビーム種のエネルギー及び運動量に非常に敏感であることを示した。異常な準安定構造のような、熱力学的平衡からは程遠い表面域内の固体相は固体によって急速に削減

される高い有効活性化エネルギーのために生成され得る。この現象の1例は積々のプラズマ及びイオンビーム技術による純粋性炭素膜の生成である。これらの炭素ベース膜は機械的に硬く、化学的に抵抗性でかつ光学的に透明であるが、ダイヤモンドに類似した抵抗率、屈折率、格子定数、説電率、光学的吸収端及び原子価一バンド構造を有することが示された。従って、これらの膜の性質はその生成に用いられる方法によって相当に変わり得るけれども、「ダイヤモンド様」膜という名称が開発された。かかる膜の成長機構及び「ダイヤモンド様」性質を得るための基準条件は明らかに異種がある。

イオンビームデポジション炭素膜は準安定性無定形又は準無定形状態であり、その相対的な安定性及び物理的性質は構造内の水素、酸素などのような成分の含有に強く依存している。

先行技術の技術は、真のダイヤモンド組成を有しかつ真のダイヤモンドの微細構造及び物理的性質に近似する、サブストレート物品上の強力に付着した（好ましくは化学的に結合した）純炭素膜を与えることができなかった。

ダイヤモンド構造を有する炭素薄膜を再現性よく生成させる能力は、ダイヤモンドの強度及び硬度のためだけでなく、極度に低い電気伝導性（すなわち優れた電気絶縁体である）を有しかつあらゆる既知の物質中で最高の熱伝導性を有する（すなわち優れた熱伝導体である）ために、重要な技術的用途がある。これらの性質は炭素原子間の強く、剛性的な四面体結合に由来する。この結合は低いフォノン振幅を有する極度に彈性的な格子を生成し、すなわち熱運動が限られた振幅を有し、その結果として、炭素ダイヤモンド同様体はあらゆる元素の中で最も低い比熱と高い伝熱速度を有する。

本発明の方法では、室温において、10⁻⁴ torr未満に保たれた環境内で、選択されたサブストレート上に炭素薄膜をデポジションさせるために、低エネルギー（約10~300eV）の、質量選択されたC⁺イオンビームを用いる。得られた膜は、オーガー電子分光法(AES)、X線及び紫外線電子分光法(XPS及びUPS)、原子価準位電子エネルギー損失分光法(ELS)、X線イオン化損失分光法(ILS)及び構造偏光法によってキャラクタリゼーションすることができる。

シリコン(100)、ニッケル(111)、タンタル、タングステン及び金の表面について、デポジション膜の最初の単一層は炭化物層の形でサブストレート原子に化学的に結合していることが発見された。膜は、デポジションされた次の段階にわたって、中間構造を経て、徐々にダイヤモンド構造へ変化する。かかる膜の外層のダイヤモンド構造は、上に挙げた分光測定の結果を純ダイヤモンド及び黒鉛の結果と比較することにより、かつバンド構造の計算を行うことによって確認することができる。

本発明の方法によって生成される膜は、一般に不純物を含まず、O₂化学蒸着に対して不活性であり、350°Cまで構造的に安定であり、低いスペッタリング収率を有しかつサブストレート表面とのはっきりした界面を有する。

ダイヤモンド構造に対応するオーガースペクトルを有する膜はイオンのエネルギーと量とのある組み合わせについてのみ得られ、その範囲外では他の炭素形が優勢であることが発見された。

本発明の方法は、清浄な導電表面を保つために能率のよい差動排気を備えた装置中で、低エネルギーの、質量選択された、活性なイオンビームによって実施される。反応生成物のその場での分析技術によって、成長機構を観察することができるになりつかか

る膜のダイヤモンド性質を得るための基準条件を決定することが可能になる。

1つの実施形態に於て、本発明の方法は、COガスの電子衝撃によってC⁺イオンを生成させ、閑心ある電位に於てイオン源領域から抽出し、高エネルギーへ加速し、質量選択して¹²C⁺を通過させ、かつ高命中性種を除去するように設計された長い飛行管を通して送る。イオンはサブストレート（板的）との衝突直前に減速される。高エネルギーを送りかつ集める方が容易である。減速されると、イオンビームは発散する傾向がある。それ故、減速はサブストレートにできるだけ近い位置で（例えば数μmの程度で）行なうことが最も好ましい。ビームラインの能率のよい差動排気は、C⁺イオンへのサブストレートの基板中10⁻⁴ torr未満に系の圧力を保つことを可能にする。かかる装置を用いる典型的な実験に於て、C⁺ビームビーム流は1.0~1000nAの範囲であり、1eVのエネルギーの広がりを有する0.12μmのスポットサイズを生ずる。試料標的は、例えば各実験前に3keV Ar⁺スパッタリングで清浄にされかつ900°Cで電子ビームアニーリングされた研磨(111)表面を有するニッケル単結晶であることができる。

本発明の方法による低エネルギーC⁺イオンビームによって、表面へ化学的に結合されたダイヤモンド又はダイヤモンド構造を有する炭素膜をデポジションさせることができる。約20~200電子ボルトの範囲のエネルギーの質量選択されたC⁺ビームが原子的に清浄な表面を衝撃するとき、最初の炭素單一層は表面に化学的に結合した炭化物構造として成長する。デポジションが続くと、構造は次の炭素層にわたってダイヤモンド構造に発展する。これらの純炭素膜は、同じく密接な界面を有する炭

化物結合を通して表面へ強力に接着する。炭素デポジットの性質及び膜の生成は炭素オーガーライン形によって密接に連絡することができる。このライン形は化学的環境の指標として働く。

デポジション装置は種々の成分の同時デポジションのための多重イオンビームラインを含むことができる。ビームを、種々の成分からなる膜の同時デポジションのため、又は異種原子の極めて低濃度で膜をドーピングするためにサブストレート上の1点へ集中することができる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の開発及び実施のために用いられたイオンビームデポジション装置の平面図である。

第2図は第1図のイオンビームデポジション装置の展開された側面図である。

第3図は本発明の方法の実施のために適した多重ビーム装置の平面図である。図示した装置は2イオンビーム及び現場表面分析技術用の設備を備えたデポジションチャンバーを含む。この型の装置はサブストレート物品上への2種の異なる化学種の同時デポジションが可能である。

第4図はN1(111)上への炭素デポジションのためのC⁺イオン量及びエネルギーの関数としての相図である。示されるようにC⁺イオン量及びエネルギーの関数としてN1(111)上のC⁺デポジションのためのこの相図を精密に描くために特性C⁺オーガーライン形を用いた。領域A、B、及びCはそれぞれスペクトルa、b及びcとして第5図に示してあるAESライン形を示す膜に対応する。最終的なAESライン形(第5d図)は第5c図のライン形からならむかに変化し、クロスオーバー点への正確な量の割合を示すことができない。従って、第5d図に対応す

る相はこの図(第4図)には示していない。斜線領域は1つの領域から他の領域への転移ゾーンを示す。

第5図はN1上の15.0eV C⁺デポジションについての(a)炭化物から(d)ダイヤモンドへのAESライン形の変化を示す。イオン量は(a) 2.0×10¹³、(b) 6×10¹³、(c) 9×10¹³、及び(d) >2×10¹⁴イオン/cm²である。スペクトル(a)～(c)はコード(Cod)から、Surf. Sci. 25: 609 (1971) の炭化物及び黒鉛のスペクトルに従って参照されたが、スペクトル(d)はペート(Pate)、Surf. Sci. 165: 83 (1986) のダイヤモンドスペクトルに従って参照された。挿入図は電子ビームへの最小暴露によって得られたN1(111)上のデポジション炭素膜のC KLLサインを示す。これは正確には単結晶ダイヤモンドのC KLLサインである。

第6図は黒鉛及びN1(111)上のデポジションダイヤモンド膜のC 1sライン及び特性エネルギー損失スペクトル(XPS)を示す。

第7図は(a)清浄なN1(111)及び(b)4×10¹³、(c)9×10¹³、及び(d)3×10¹⁴イオン/cm²のデポジション後の同じ表面のH₂11(4.08eV)紫外線光電子スペクトル(UPS)を示す。黒鉛のスペクトルは(e)として示してある。

第8図は15.0及び35.0eVの電子ビームエネルギーで測定された黒鉛及びN1(111)上にデポジションされたダイヤモンド膜の原子価電子エネルギー損失スペクトル(ELS)を示す。構造P1のエネルギーはカシ(Kasi)ら、J. Chem. Phys. 85: 5914 (1986) の表1に記載されている。

第9図は黒鉛及びSi(100)上のデポジションダイヤモンド膜のK殻イオン化損失スペクトル(ELS)を示す。K:特徴

のエネルギーはカシ(Kasi)ら、J. Chem. Phys. 88: 5914 (1988) の表1に記載されている。U:はELSピークの半高値を示す。

第10図は15.0eVに於けるC⁺イオン量の関数としての指示金属サブストレートのオーガーライン強度を示す。グラフの差は異なるサブストレート上での異なる成長速度を示す。S₁及びN₁についての2段階挙動はAu上で得られる構造と異なる成長機構を示している。

第11図は種々の温度に於けるN1(111)上のアニーリングダイヤモンド膜の炭素及びニッケルオーガーライン強度を示す。段階I(T<200°C)は非常に低いニッケルラインと高い強度の定常的炭素ラインとを特徴とする。段階II(200°C<T<400°C)はニッケルライン強度が約200°Cに於て正常レベルへ増加しつつ炭素ラインの強度又はライン形が変化しないことを特徴とする。段階III(T>400°C)はニッケルライン強度の既に増加、炭素ライン強度の既に減少及びダイヤモンド形から黒鉛形への炭素ライン形の変換を特徴とする。

本発明の方針の実施のために適した装置は質量及びエネルギー選択並びに高速中性種の除去のためのビームラインを有する低エネルギー(約1.0～3.00eV)炭素イオン源及びデポジション中10⁻³torr未満の圧力条件下に保たれることができるデポジションチャンバーを含む。本発明の発見に用いられた装置はデポジション膜の現場分光法研究用分析室としても機能するデポジションチャンバーを含んでいた。かかる分析機器の装置は、便利ではあるが、製造装置中には必ずしも必要ではないであろう。

本発明の方法は衝撃用イオンのエネルギーの正確な制御を特徴とするデポジション方法である。ビーム速度の変化は付き物であ

り、下記のように働く。最初の3～4層をデポジションさせるためには比較的低エネルギー(約1～7.5eV)イオンを用いることができる。気相種はかかるエネルギーに於て最高の付着又は反応率を有する。次に、追加の被覆層は高いビーム流を得ることができる約7.5eVよりも大きいエネルギーでデポジションさせることができ、高いエネルギーは層中での良好な原子の混合を可能にする。かかる方法は固有の成長欠陥の自己アーリングを可能にする。

本発明を実施するために用いられる1つの特別な装置に於ては、イオンは4段階の差動排気及び中性種ストップを経て走行しながら、加速され、質量分析され、かつエネルギー選択される。イオンが標的試料に衝突する直前に減速が起こる。用いられたC⁺ビーム流は2～3eVのエネルギーの広がりをもつ0.12cm²のスポットサイズ中で1.0～1.00mAの範囲であり、これらのビーム流は3～4時間にわたって1.0mA以内で安定であった。デポジションチャンバーは3.5.5.6cm(14in)ペルジャーからなり、被覆される各試料はペルジャーの中央の可動式試料ホルダー上に載せられていた。この装置には、AES、UPS、及びXPS用のバーキン・エルマーダブルバス円筒形ミラー・アライナー及び半球形グリッドELS ELD光学系が装備されていた。炭素デポジションが先立って、不活性ガススパッタリングの反覆サイクル及びAES測定で汚染物質COが1.06未満になるまでアーリングすることによってサブストレートを清浄にした。中間イオン量に於ける分光測定を行うために、ビームライン中のゲート弁を閉じることによって、定期的に炭素のデポジションを中止した。用いられたイオン量およびエネルギーの較正方法はカシ(Kasi)らがJ. Chem. Phys. 88: 5914 (1988) 中に記載しており、

その記載は參照文として本明細書に含まれるものとする。

サブストレート表面は、デポジションに先立って、 Ar^+ 衝撃（ $1.0 \mu A/cm^2$ ）により、かつ高溫度（約 $800^\circ C$ ）へアニーリングすることによって現場で清浄にされた。用いた装置は、デポジションのキャラクタリゼーションのためにX線及び紫外線光電子分光法（XPS及びUPS）、オーガー電子分光法（AES）、及び電子エネルギー損失分光法（ELS）、並びに分光的構造分析法のような現場での表面分光測定技術のための設備を含む。

本発明の方法の実施のために用いた装置は第1図及び第2図に概略示されている。示された装置は表面分析室に付いているイオン加速器を含む。この装置の重要な特徴は質量選択されかつ高いエネルギーの広がりを有する比較的低いエネルギーのイオンビーム；ビーム源ガスを衝突チャンバー内に入れないようにしておくための能率のよい差動排気；及び被覆されるべきサブストレート物品を位置決めしかつ清浄にする（例えばスパッタリング及びアニーリングによる）ための手段を有する超高真空（UHV）衝突チャンバーである。構造の作動によって生成された表面のキャラクタリゼーションのために用いられる現場での分析技術のための装置も全装置の一部分として示されている。

第2図は第1図に示したイオンビームデポジション装置の概略の側面図である。第1図及び第2図のデポジション装置を構成する部品はイオン源及びガス入口1；静電式四重極双極子2；真空ポンプポート3；飛行管用セラミックアイソレーター4； 60° 度セクター電磁石5；ゲート弁6； 5° 度そらせ板（高速中性種除去用）；及びターボモレキュラーポンプステージ7；差動ポンプバッフル及びビームアバーチャーとして働く回転式フラップ8；加速度レンズ9；LEED/AES半球グリッドアナライザ10；

させると、サブストレート表面は酸素、水素、水素気、一酸化炭素、又は他の残留ガス成分によって汚染され、 $12C^+$ イオンビーム衝撃によるサブストレート表面のベース炭化物結合炭素層の生成を妨害しかつ多分完全に阻止する可能性がある。さらに、デポジション中のデポジションチャンバー内に約 1.0×10^{-4} torrより大きい圧力が生じると、残留ガス成分が発育しつつある炭素膜中に含有又は捕獲されるようになる可能性があり、かつ膜をダイヤモンド構造の1つへ変化させる能力に悪影響を与えるであろう。

本明示の目的のために、サブストレート表面へ適用される“原子的に清浄な”とは被覆されるべき表面が真（すなわち非サブストレート）化学種、特に炭素及び隕素を実質的に含まないことを意味する。もし表面が原子的に清浄であれば、AESのような現場的表面分析技術は吸着した炭素及び隕素のような汚染物質の存在を検知しないであろう。これは、表面上にかかる汚染物質の約 0.01 原子層未満（又は約 1.0×10^{-4} 原子/nm²未満）が存在することを意味する。多くのサブストレートは、スパッタリング及びアニーリングによって処理することによって原子的に清浄な表面を与えることができる。しかし、かかる表面を原子的に清浄な状態に保つにはUHV条件（約 1.0×10^{-4} torr又はそれより良好な条件）が所要である。比較的高いイオン流での膜のデポジション中、被覆される表面への衝撃用イオン種の到着速度が背景種の到着速度より実質的に大きいならば、幾分高い圧力（例えば、 1.0×10^{-3} torr）でも十分であり得る。これに關しては、デポジションチャンバー内の圧力が約 1.0×10^{-3} torrであった実験に於て、約 1.0×10^{-3} Aの C^+ イオン流はシリコン、ニッケル及びゲルマニウムサブストレート上にデポジションされた膜から隕素を排除しなかったことを記憶しておくべきである。この膜中の隕素はAESで観測された。

HeI/HeII UPS源11；CMAアナライザ12；のモニタ13；並びに残留ガスアナライザ（RGA）質量分光計14である。

この装置の飛行時間（TOF）型散乱及び反射測定のためには、LEED/AESアナライザ10の代わりに質量分光計/TOFドリフト管を用いることができかつRGA質量分光計14の代わりに原動質量選択管ガスイオン散乱源を用いることができる。XPS用X線源は図の平面外のUV源上に置かれる。AES用電子線はCMS触上にある。

図示した装置の表面分析室は $35.5 \times 35.5 \times 140$ cm³のステンレス鋼製ペルジャーである。分析室は光電子分光法用X線及びUV源（XPS及びUPS）及びオーガー電子分光法（AES）用電子線を有する円筒形ミラー/アナライザ、低エネルギー電子回折（LEED）用 180° 度半球リターディンググリッド、及び四重極質量分光計を含む。飛行時間（TOF）型イオン散乱及び直接反射を行なうために、質量分光計/TOFドリフト管をLEED光学系の位置に置きかつ原動質量選択管ガスイオン源をRGA質量分光計の位置に置くことができる。これは 30° 度の散乱及び反射角並びに 32.5° の飛行路を有する。

図示した装置中のデポジションチャンバーは毎秒 500μ のターボモレキュラーポンプ、毎秒 250μ の第2イオンポンプ及び液体窒素冷却式クライオバッフルを有するチタン昇華ポンプによって排気される。図示した装置のデポジションチャンバー内の得られたベース圧は 3×10^{-11} torrである。原子的に清浄なサブストレート表面上への炭素膜のデポジション中、デポジションチャンバーを約 1.0×10^{-4} torr以下圧力に保つことが好ましい。もしデポジションチャンバー内に約 1.0×10^{-4} torrより大きい圧力を生じ

図示した装置のビームラインはイオン源、レンズ輸送系、質量アナライザ及び減速器を含む。装置はステンレス鋼製であり、銅シールフランジ（copper-sealed flanges）を有するが、イオン源及び質量分析領域ではビントンオーリングを用いる。この装置では、イオン源領域中の約 1×10^{-4} torrからデポジションチャンバー内の約 2×10^{-4} torr以下の作動圧力へ減圧するために4段階（第2図）の差動排気を用いる。

イオン源及び質量分析領域はポリフェニルエーテル油を用いる2つの別個の毎秒 32.5μ のオイルトラップ型拡散ポンプで排気される。質量アナライザの出口及び入口開口（おのおのが幅2 mm×高さ1.5 mm）が差動排気用バッフルとして働く。6度ベンド（第2図）は毎秒 500μ の第2ターボモレキュラーポンプ及び主チタンバー中へビームを入れる直徑3 mmの円形開口によって排気される。

試料上方に約 $1 \sim 300 \text{ eV}$ に保たれたイオン化領域をもつコルトロン（Colutron）イオン源によって低エネルギーイオンが生成される。試料は典型的には接地されるが、実際には、系内に適当な電位差が保たれている限り、任意の電位にバイアスされてもよい。コルトロンイオン源はプラズマ型イオン源であり、強いエネルギーの広がり（約 $0.1 \sim 0.2 \text{ eV}$ ）を有する小サイズ（直徑約2 mm）の、強力なビームを生ずる。イオンはイオン化領域から引出しプレート（drawout plate）によって引き出される。イオンは次に2倍加速用レンズによって約 1500 eV （質量分析のために選ばれた一定エネルギー）へ加速される。図示した装置では、このレンズから下流の全ビーム成分（減速器以外）は慣的に對して -1.5 kV の電位に保たれる。静電式四重極双極子が加速用レンズからのビームを受取る。この四重極双極子はビーム

を磁気アナライザーの入口スリットを通して投射し、同じ四重極双極子が質量アナライザーの出口スリットを出た後のビームを受け取る。この成分は無反発レンズとして機能し、2つの垂直平面内で異なる倍率をもつことができるのでビーム形を円形から矩形（質量分析のため）へ変化させた後円形へ戻すことができる。

図示した装置では、質量アナライザーは60度セクター電磁型であり、M/E種は磁石を通る電流を変えることによって選択される。質量アナライザーの真空ハウジングは残りの真空ハウジング及びポンプから電気的に隔離されているのでイオン源に対して約-1.5 keVの電位に保たれることができる。

イオンビームの質量選択は任意の適当な技術によって達成することができる。磁気セクターアナライザーは、典型的に焦点距離が良好でありかつかかるアナライザーには直流電源が無いためビームからの高速中性種の除去が容易であるので、四重極アナライザーより好ましい。高速中性種をさらに抑制するためにイオンビーム装置の出口付近にそらせ板を加えることは、幾らかの高速中性種がビームライン中の磁気セクター部分の比較的高い圧力の結果として磁気セクター中を通過するので好ましい。

質量アナライザーの出口から出るイオンビームは出口四重極二重レンズによって再び成形された後、1.5 keVで平行板コンデンサー中を通り、約6度曲げられて複数中性ビームが除去され、除去された中性ビームも質量アナライザーから出る。ビームは最終アバーティーを通り、サブストレートに近接しつつその前面のデポジションチャンバー内に配置されている被選用レンズ中に入る。この方法で、イオンはサブストレートの近傍で被選され、それによってイオン流は最大となりかつ空間電荷の影響は最小になる。適当な倍速器はエンゲ（Engg.），Rev. Sci. Instrum. 30、

電圧が変化する。かくして、イオン化領域の電位を接地サブストレートに対して要えるとき（最終ビームエネルギーを変えるために）、ビーム中のイオンの速度、従って透過特性は変わらない。ビームエネルギーの変化に伴うすべての変化は段階電位被選器中に起こる。

およそのビーム密度プロファイルは、（1）ファラデーカップアバーティーをビームによって走査すること、及び（2）表面上に反応性種をデポジションさせかつAESを用い、AES電子ビームを用いて表面を走査することによって反応したスポットを観察することの2つの方法で得られた。ビーム流は、数時間の期間にわたって、2%以内で安定である。アバーティーについての実験は、ビーム角範囲が被選領域前には1%未満であり、この領域を越えると約6%未満の幅まで実質的に増加することを示している。

C⁺イオンビームは、電子衝撃、プラズマ、スパッタリング及び放電源のような種々のイオン源によって生成させることができる。図示した装置では、C⁺イオンは撃打有ガスを放電領域中へ入れることによって生成される。好ましいイオン源は比較的低いエネルギーの広がりを有する比較的高いイオン流を与えるイオン源である。高いエネルギーの広がりは磁気セクター中の比較的大きいスリットを用いて質量アナライザー中へ高いイオン流を送ることができるので好ましい。スパッターレンズは、典型的には極めて広いエネルギーの広がりをもつイオン流を生ずる。ガスのイオン化に電子ビームを用いるデオプラズマトロン又はフリーマン型イオン源がより好ましい。かかるイオン源は小さいエネルギーの広がり、典型的には約±1 eVをもつイオンを与える。ダイヤモンド又はダイヤモンド様膜のデポジションのためには、C⁺

248 (1959)、H. L. ベストル（H. L. Bestel），Ph. D. ディサークション・シーユニバーシティ・オブ・ウスター（Ph. D. Dissertation University of St. John's），1975、37頁、及びベスカル（Bestel）ら、Rev. Sci. Instrum. 47、15 (1976) に記載されている。被選用レンズは、段階電位又は指致電位勾配選択方式のいずれかで動作させることができる。前者の方式は34枚の被選プレートの全部を約1.5 keVに保つことによって用いられるが、レンズの出口端に接地電位付近の3枚の可変プレートを置く。イオンフラックスの監視のためにサブストレートマニピュレーター上に載せたファラデーカップ（直径1.32 cm）を用いることができる。

図示した装置中の全ビーム路長はイオン源から極めて2.4 m であり、イオン源中で生成された動能種の緩和のため長い滞留時間を考える。低質量イオンについては、この緩和のための時間はビームライン中を走る飛行時間（約2.5ミクロ秒）とイオン源内の滞留時間（約1.0～3.0ミクロ秒と概算される）との和である。その中の1.35 nAがファラデーカップ（0.0197 cm²）中に集められた1.50 nAビームについて1.0 μA/cm²までのイオン流密度が得られた。これは6×10¹¹イオン/cm²/秒が表面を衝撃することに相当する。より典型的には、ファラデーカップ中の6.0 nA流を用い、3.6 nA/cm²及び2.3×10¹¹イオン/cm²/秒を与えた。7.0 V未満では、イオン流は急速に減少するが、このほどより高いとイオン流は単調に増加する。この現象は、7.0 V未満の空間電荷影響は最終イオン流に及ぼす既定的影響であることを示している。ビームライン中を走る透過は、すべての電位がイオン化領域の電位を参照しているので、最終エネルギーとは無関係である。この電位が変化すると、それと共にすべての他の

又はC_n⁺（ここでnは1より大きいか1に等しい整数である）のビームが好ましい。かかるビームの生成のための適当なガスには、技術上公知であるように、一酸化炭素及び炭化水素が含まれるが、これらに選定されるものではない。C⁺イオンの生成に適した炭素含有ガスには、一酸化炭素、二酸化炭素及び炭化水素が含まれる。図示した装置では一酸化炭素が用いられた。一酸化炭素ガスの場合に得られるイオンフラックスの典型的な組成はCO⁺ (1.8%)、C⁺ (1.8%) 及びO⁺ (4%)である。個々のイオンは磁気セクターによって角を変えることによって質量選択され、静電レンズを同調させることによって試料機的上に集束される。サブストレート粒子標的は、好ましくは純ガスイオンスピッタリング及びサブストレートの融点のすぐ下の温度で電子ビームアーリングすることによって原子的に精緻にされる。図示した装置では、3 keV Ar⁺イオンを用い、9.00×10⁻⁴ torrに於てアーリングを行った。この清浄操作後の表面構造をチェックするためにはLEEDを用いることができる。好ましくは、原子的に清浄なサブストレート表面の再汚染を防ぐために、デポジションチャンバーは1×10⁻⁶ torr以下の圧力に保たれる。

この場合、本発明の方性に適した装置は、イオン源、イオンビーム精選用加速装置、所望の種のものを透過させるための質量選択能力、ダイヤモンド様膜のデポジションのために所要の低イオンエネルギーを得かつ制御するための被選装置、標的サブストレートアセントリ、及び好ましくは現場での測定及び制御されたガス導入のための設備をもつ、低圧に保たれたデポジションチャンバーを含む質量選択イオンビームデポジション装置である。

本発明の開発に用いた装置はカング（Kang）ら、J. Chem. Phys. 88 (9)、5882 (1988) に記載されている。この装置

は0.1 cmビームサイズ（約100 eVビームのため）について約500 mA/cmの典型的なC⁺ 濃度を与えた。これは僅か7 A/s時のデポジション速度に相当する（1の付着確率及び3 g/cm²の炭素濃度を仮定して）。かかるイオン濃度は実際的な厚さの範のデポジションのためには小さすぎるがその場での膜生成研究のためには理想的である。この装置のアボジションチャンバー中のベース圧力は 3×10^{-11} torrであるが、イオン源内の圧力は約 10^{-3} torrである。この装置に、付加的ガス（例えば水素）の導入のためにUHV-兼容性リード弁を取り付けた。この装置は、その低いイオン濃度のために薄膜生成には好適でない基礎的研究装置である。イオンエネルギーを減少させるとき、ビームプロファイル膨張をもたらす空間電荷の反応のためにイオン流は早く減少する。かくして、10~100 eVの範囲のエネルギーに於ける強力なイオンビームの生成には特別に設計されたビームコントローラーが所要である。

質量選択イオンビームデポジションの主な利益はダイヤモンド薄膜デポジションに開拓するすべてのパラメーターを制御することができるということである。これらの利益を以下に示す。

- (a) イオン種イオン源によって種々の型の含炭素イオン（例えばC⁺、C₂⁺、C₃⁺、炭化水素イオンなど）を生成することができ、かつ質量選択によって1種のイオン型のみを操作上へ衝突させることができる。
- (b) 炭素イオン及び水素/アルゴンイオンの2イオンビームデポジションが可能である。1種より多くの化学種を考えるために多量ビームを用いることが可能であり、例えば、ダイヤモンド薄膜中に膜がデポジションされつつあるときにドーバントを注入することができる。

に選定される。

- (c) 空間電荷制限のため、特に低デポジションエネルギー（約100 eV未満）が含まれると、イオン濃度が選定される。図示した装置を用いて得られる最大デポジション速度は約3~5 A/s（100 eV以下で1~2 μm/h）である。本発明の方法は約10 mA/cm²のイオン濃度を与えることができる装置で行われた。かかるイオン濃度は、約3時間の期間で厚1 μmの膜をデポジションさせるのに十分である。
- (d) 視線デポジションのみが可能である。かくして、この技術を用いて複雑な構造を一層に被覆することはできない。かかる目的にはCVD又はプラズマデポジション技術の方が適当である。第1図及び第2図に示した装置を用いて下記のようにニッケルサブストレート上に炭素ベース膜をデポジションさせた。要するに、CDガスの電子衝撃によって生成されたC⁺イオンを同心ある電位でイオン源からとり出し、高エネルギーへ加速し、質量選択して“C”を通過させ、かつ高選択性を除去するように設計された長い飛行管を通過して精選した。イオンをニッケルサブストレート横的と衝突する直前に減速した。ビームラインの能率のよい差動排気によって、C⁺イオンへのに曝露中、系の圧力を低い 10^{-11} torr範囲に保つことができる。C⁺ビーム流は0.12 cm²のスポットサイズに於て10~100 mA範囲であり、エネルギーの広がりは約1 eVであった。ニッケルサブストレート横的は、イオン衝撃前に3 keV Ar⁺スパッタリング及び900°Cへの電子ビームアニーリングによって清浄にされた研磨（111）表面を有するNiの単結晶であった。試料分析のために、UHVチャンバー内で、オーガー電子分光法（AES）、X線及びUV光電子分光法（XPS及びUPS）、及び直接反射（DR）分光法

特表平2-500837(10)

- (e) イオンエネルギーが任意の所望な範囲に制御されかつイオンエネルギー分布が比較的狭い。
- (f) イオンフラックスを數倍の大きさにわたる範囲（例えば1 mA/cm²~10 mA/cm²）で制御することができる。
- (g) イオンビームサイズを制御することができる。かくして、“直記”的ためのミクロ焦点調整ビームのラスターングが可能である。
- (h) UHV条件（約 10^{-11} torr）下に保たれた原子的に清浄なサブストレート上への純度薄膜のデポジションが可能である。背景ガスの制御された導入も可能である。
- (i) サブストレート温度を極低温から1000°C以上まで変えることができる。
- (j) 薄膜デポジションに先立ってアニーリング及びスパッタリングを行うための現場でのサブストレート清浄用施設及び表面分析又は他の技術を用いる現場診断が可能である。
- (k) 膜を大気に暴露することなくデポジション後のアニーリングが可能である。

質量選択イオンビーム法は“調整された”性質を有する膜を生成することができる。このことは、所要な特殊パラメーターにより、もう1つのイオンビームデポジション技術によってあるいはCVD又はプラズマのような他のデポジション方法によって供給され得る特異なデポジションパラメーターを変えることによって達成することができる。

質量選択イオンビームデポジションの欠点には、

- (a) 超高真空用設備を含む比較的高価なデポジション装置が所要。
- (b) 現在有効なイオンビームのサイズが小さいので、合理的な時間でサブストレート上を被覆することができる面積が僅か数cm²

が有効であった。清浄後のニッケルサブストレート表面の全不純物レベル（H、C及びOの合計）はDR分光法で定量するとき單一層の<1%であり、AESではこれらの条件下でCもOも検出されなかった。

典型的な操作方法では、イオンエネルギーを10~30 eVの範囲に固定し、サブストレートホルダー上に置いたワラダーカップ中で予め決定されたC⁺フラックスで清浄なNi表面を照射し、2.5 mAのイオン流では 2×10^{10} イオン/cm²の量を得るために4~5時間の照射時間が所要であった。ビームライン中のゲート弁を閉じることによって一定量間隔でビームを中断し、1.6 keVに於て低電流（2 μA）電子ビームを用いてダブルバス円筒形ミラーアナライザーによって微分方式、すなわちdN/dE、でAESスペクトルを測定した。異常並びに不純物の水素及び酸素濃度を監視するために、高度に表面感受性DR技術を用いたが不純物は無視できることがわかった。

Ni(111)上の1.5 eV C⁺量の関数としてのC_{KL}オーガーライン形の変化を第5図に示すが、電子ビーム損傷過程を最小にするため、低電流（1 μA）及び低エネルギー（1.6~1.8 eV）の電子ビームを動かすために用いた。約2~3×10¹⁰イオン/cm²の範囲の初期の低C⁺量では、ライン形（第5図）は炭化物（Ni₃C）のライン形に対応している。この段階ではデポジットはほぼ1単一層の厚さである。第5図は約6~8×10¹⁰イオン/cm²のイオン量に対応するC_{KL}ライン形を示す。この程度のイオン量では、炭素被覆層の3次元的成長を期待することができ、金属-炭素複合層が存在しなければならない。もしこれがその場合であるならば、Cオーガーラインは炭素-炭素及び炭素-金属結合の両方の代表でなければならない。事実、構造(b)と呼ばれる

特表平2-500837 (11)

この量段階に於ける C ライン形はクレイグ (Craig) ら、 Surf. Sci. 124, 591 (1983) が無定形炭素と遷移金属-炭化物ライン形との中間的組み合わせをもつスパッタリング金属-炭素薄膜について報告しているライン形に等しい。このことは、該の多重層成長が界面に於ける金属-炭素結合に影響を与えないという事實を強調している。さらに炭素デポジションを行うと、第 5 図及び最後には第 5 d 図に示す構造に似た構造が出現する。AES ライン形を純粋なダイヤモンド及び黒鉛試料の既に報告されているスペクトルと比較した。第 5 c 図のライン形は SP^2 漂成 "黒鉛" 貧素形に似ているが、第 5 d 図のライン形は SP^2 漂成 "ダイヤモンド" 形の特性サインであり、これらの両間接体とともに幅広いオーガーライン形を有する。第 5 図の挿入図は電子ビームへの最小の暴露によって得られた N I (111) 上のデポジション炭素膜の C KLL サインを示す、これは正確に単結晶ダイヤモンドの C KLL サインである。僅か数分の電子ビームへの暴露後、スペクトルの特徴は第 5 d 図の特徴へと劣化する。C エネルギー及び量の間数として行われた分光回定の結果はカシ (Kasi) ら、 J. Chem. Phys. 88, 5914 (1988) 中で十分に論じられており、その記載は参考文献として本明細書に含まれるものとする。

炭素膜の C エネルギー及び C エネルギーのスパッタリングは、第 5 図の構造 (a) 及び (b) について現場で試験された。化学吸着については、膜を 80 ランダムシェアの O₂ に暴露し、その後で AES スペクトルを測定した。結果は (a) 上に容易に化学吸着し、炭素 AES シグナルの 50 % 減少と N I O の同時生成とがもたらされることがわかった。 (d) 上では化学吸着は検知されず、又炭素膜も検知されなかった。低エネルギー C エネルギーのスパッタリングの結果は、 (a)

トへも成功裏に適用された。従って、本発明の実験によって、金属サブストレート物品上に炭化物結合したダイヤモンド膜が生成された。それ故、本発明の方法によるデポジットによる炭化物結合したダイヤモンド膜の受容のためには Cr, Co, Cu, Pb, Mg, Pd, Pt, S, 及び Zn は適当なサブストレート物質であると思われる。多元素混合物、合金又は組成物も本発明の方法による膜デポジションのための適当なサブストレートである。

本発明の方法を用いることによって、次の各サブストレート物質：ニッケル、シリコン、金、タンタル、及びタンゲステン上に炭化物結合したダイヤモンド膜が生成された。このようにしてデポジションされた炭素膜についての測定は、膜が同一でありかつ膜がその上にデポジションされるサブストレートには無関係であることを示す。サブストレートへの炭化物結合は 5 種のサブストレートすべてについて明白に確認された。その上にデポジションされた膜がある特別なサブストレートには無関係な、デポジション膜の特性はすぐ下で語られる。より完全な論議はカシ (Kasi) ら、 J. Chem. Phys. 88, 5914 (1988) 中に記載されている。

オーガースペクトル特性 オーガー電子分光法 (AES) の結果は第 5 図に示してあり、これらの結果についてはすでに論じた。これらの結果を要約すると、デポジションされた第 1 原子層は真的炭化物の AES ライン形を有する。ライン形は、デポジションされた次の数原子層にわたってビーム量の増加と共に真的ダイヤモンドのライン形へ変化する。

格子偏光法測定 6300 人の被暴に於てかつ結晶に沿った複数の異なる角度及び方向に於ける格子偏光法測定は 2.25 ~ 2.57 の範囲の屈折率を示したが、純ダイヤモンドの屈折率は

が 1.0 eV 未満でも S = 1 のスパッタリング収率を有するが、 (d) は 2.0 ~ 3.0 eV の O⁺ エネルギーでも収率はわずか 1.0 分の 2, 3 であった。予備的な熱脱着の研究は、 (b) 脱着は 1.4 eV 未満で完全に脱着されるが、 (d) 脱着はそれより少なくとも 1.50 eV を高い温度まで安定であることを示す。

これらの結果は、 N I (111) 上のイオンビームデポジション炭素膜が最初には反応性炭化物層を生成し、 C⁺ イオンの量が増すにつれて、 C⁺ 化学吸着及び C⁺ スパッタリングの両方に対して高圧に抵抗性の、 "ダイヤモンド様" AES ライン形をもつ膜へ逐漸的に変化することを示す。初期の低い量では、 AES は、表面が分散した炭化物層で覆われ、各炭素原子は直接 N I に結合することを示す。量が増すにつれて、表面の炭素密度は増加し、隣りの C 原子へのクラスター化によって C-C 結合をもった連続膜が生成し始める。これらのクラスターは幾つかの C-N I 結合によって表面へ化学的に結合されている。後者の性質をもつ膜がエネルギー及び量依存性を有するという事実は入射する C⁺ イオンのエネルギーが膜の成長機構及び得られた膜の構造及び性質にとって重要なことを示す。

本発明の方法によって、多種のサブストレート物質上に炭化物結合したダイヤモンド膜をデポジションさせることができる。原子的に清浄な表面をもつように調整することができる任意の固体不揮発性元素状物質はサブストレートとして用いることができる。特に適当なサブストレート物質は、 Al, Ba, Ca, Fe, Mn, Mo, Ni, Si, Sr, Ta, Tb, Ti, W, V 及び Z のような、安定な炭化物組成を生成することが知られている物質である。炭化物結合したダイヤモンド膜は、そうでなければ安定な炭化物を生成することが知られていない元素状サブストレー

トへも成功裏に適用された。従って、本発明の実験によって、金属サブストレート物品上に炭化物結合したダイヤモンド膜が生成された。それ故、本発明の方法によるデポジットによる炭化物結合したダイヤモンド膜の受容のためには Cr, Co, Cu, Pb, Mg, Pd, Pt, S, 及び Zn は適当なサブストレート物質であると思われる。多元素混合物、合金又は組成物も本発明の方法による膜デポジションのための適当なサブストレートである。

X線光電子分光法 (XPS) Mg K α X線を用いる XPS 測定からの結果は、 N I (111) サブストレート上にデポジションさせたダイヤモンド膜について第 6 図に示してある。この膜について前に AES を用いて膜がダイヤモンドのライン形を有することを示した。同じ分光計システムで測定される、新たに劈開した黒鉛試料の XPS スペクトルもダイヤモンド膜との比較のために第 6 図に示してある。黒鉛及びダイヤモンド膜試料の炭素 1 s スペクトル及び特性エネルギー損失特徴は第 6 図に示されている。

第 6 図の炭素エネルギー損失特徴は、 F. R. McFeely (F. R. McFeely), S. P. Kowalczyk (S. P. Kowalczyk), L. Ley (L. Ley), R. G. Cavall (R. G. Cavall), R. A. Pollak (R. A. Pollak), 及び D. A. Shirley (D. A. Shirley), Phys. Rev. B 9, 5268 (1974) によって発表された純粹なダイヤモンド及び黒鉛のスペクトルに従って P₁ と標識している。発表されたスペクトルの種々の特徴のエネルギー位置はマックフィーリー (McFeely) らの文献の表 II に記載されている。本発明の方法によってデポジションさせたダイヤモンド膜の XPS スペクトルは、下記の方法で純ダイヤモンドの発表された XPS スペクトルと一致しあつ黒鉛と異なっている。

(a) 黒鉛、ガラス状炭素、及び微結晶性黒鉛は P₁ と標識された主 C 1 s ピークより 5 ~ 6 eV 高い P₂ と標識された特徴を示す。この 5 ~ 6 eV ピークは、本発明の方法によってデポジションさせたダイヤモンド膜又は純粹なダイヤモンドには見られない。

(b) P_1 及び P_2 の極端で特徴づけられる付加的なエネルギー損失は、F. B. マックフィーリー (F. B. McFeeley) ら、Phys. Rev. B 9、5268 (1974) によって発表されたスペクトル中に示されているように、純粋なダイヤモンド構造と黒鉛構造について明らかになっている。本発明のダイヤモンド膜についてこの特徴の最大は P_1 より 3.2 eV 上にあり、黒鉛試料では 2.8 eV 上にある。純ダイヤモンドについて報告されている範囲は $3.1 \sim 3.4 \text{ eV}$ であり、純黒鉛については $2.5 \sim 2.8 \text{ eV}$ である。

これらのエネルギー損失ピークの由来は次の通りである。 P_1 は $C 1s$ 光イオン化ピークである。 P_2 は平面状 SP^2 結合炭素原子の π^* 型電子 (π ブラズモン) のプラズマ励起に基づく。ダイヤモンドは SP^3 配位炭素を含むので、この特徴を示さない。四面体配位炭素のために、 P_3 はバンド間転移であり、 P_4 より $1.3 \sim 1.25 \text{ eV}$ 高い所に現われる。 P_2 、 P_3 と P_4 は原子価電子のプラズマ励起から生ずる。本発明のダイヤモンド膜は従来の研究に於ける純粋なダイヤモンドに捕獲される XPS エネルギー損失特徴のすべてを示す。

紫外線光電子分光法測定 (UPS) (a) 淨な NI (111) 及び (b) 4×10^{-4} 、(c) 9×10^{-4} 、及び (d) 3×10^{-4} C^+ イオン/ μ のデポジション後の両表面の $H \cdot II$ によって測定された UPS スペクトルを第 7 図に示す。黒鉛の UPS スペクトルは第 5 図に示してある。この黒鉛スペクトルは J. A. テイラー (J. A. Taylor)、G. H. ランカスター (G. H. Lancaster) 及び J. H. ラバニス (J. H. Rabanis)、J. Amer. Chem. Soc. 100、4441 (1978) によって報告された $H \cdot II$ (40.8 eV) 放射線による純黒鉛の従来の $H \cdot II$ スペクトルと一致して

いる。本発明のダイヤモンド膜の UPS スペクトルは黒鉛のスペクトルとは異なっており、E. B. ベート (E. B. Bate)、Surf. Sci. 165、83 (1986) によって発表された純ダイヤモンドのスペクトルと同一である。

本発明のダイヤモンド膜には $3 \cdot V$ の所にピークが無く、 π^* 型バンドが無いことを確認している。黒鉛のフェルミ準位から約 4 eV までにわたるこの低エネルギー帯は黒鉛膜の層に垂直に配向している伝導軌道 ($p \pi$ 型) による。本発明のダイヤモンド膜では、ダイヤモンド構造の SP^3 滲成炭素-炭素結合及び絶縁体特性と一致して、フェルミ準位から離れた占有状態の密度の凹みが見られる。

低エネルギー電子回折 (LEED)

本発明のダイヤモンド膜の LEED 測定は膜が無定形又は多結晶構造を有することを示す。

電子準位電子エネルギー損失スペクトル (ELS) 150 及び 350 eV の電子ビームエネルギーで測定された黒鉛及び NI (111) 上にデポジションさせたダイヤモンド膜の ELS スペクトルを第 8 図に示す。この図にはプラズモン損失特徴が標識してある。 P_1 は 350 及び 150 eV の主エネルギーに於ける弹性散乱ピークである。本発明のダイヤモンド膜の ELS スペクトルは P. G. ルリー (P. G. Lurie) 及び J. M. ウィルソン (J. M. Wilson)、Surf. Sci. 65, 476 (1977) によって発表された純エネルギーに於ける純ダイヤモンドのスペクトルと完全に一致している。 350 eV スペクトルでは、黒鉛中の大きい P_1 ピークがダイヤモンド膜中には全く無いことに注目されたい。このピークは約 7 eV に於ける π ブラズモン損失特徴によるものであり、 SP^3 滲成を有する不純炭素の特性である。本発明

のダイヤモンド膜にこの特徴が全く無いことは SP^3 型結合及びダイヤモンド構造の特性である。 150 eV スペクトルでは、大きい P_1 特徴が 6.5 eV に於て見られるが、ダイヤモンドの P_1 特徴はずっと減少されかつ 5.0 eV ヘシフトされる。ダイヤモンドに於けるこの P_1 特徴はバンドギャップ内の離散準位の電子励起から生ずる。本発明のダイヤモンド膜の、第 8 図中 P_1 で標識された残りのスペクトル特徴は純ダイヤモンドのスペクトルと完全に一致しており、P. G. ルリー (P. G. Lurie) 及び J. M. ウィルソン (J. M. Wilson)、Surf. Sci. 65, 476 (1977) によって発表された黒鉛のスペクトルと明白に異なっている。要約すると、ELS スペクトルは本発明の膜がダイヤモンド構造の膜であって黒鉛構造ではないことを確認する。

K 電子イオン化損失スペクトル (ELS) 500 eV の一次電子ビームエネルギー (E_1) に於ける Si (100) 上にデポジションさせたダイヤモンド膜及び熱分解黒鉛試料の ELS スペクトルを第 9 図に示す。これらのスペクトルは K 準位炭素電子の原子価バンドギャップよりも上方への励起に於けるエネルギー損失を受けた非弹性散乱電子に対応する。黒鉛では、 K_1 及び K_2 と標識された 2 つの非常に強いピークが見られる。ダイヤモンドでは、 K_1 が K_2 よりずっと強く、この大きさの差はフェルミ準位付近の空状態の数の差を反映している。ダイヤモンドに於ける K_1 ピークの強度は電子ビームの損傷によって生成されるバンドギャップ中の空状態への励起に帰せられた。この ELS スペクトルは、 K_1 のより高い強度以外は天然ダイヤモンドに非常に似ている。 K_1 に於けるこの無視できない強度はダイヤモンド膜の電子ビーム損傷によるものである。この ELS スペクトルはオーバースペクトル及び ELS スペクトル測定のために炭素膜が電子衝

撃に曝露された後に得られたものである。要約すると、本発明のダイヤモンド膜の ELS スペクトルは P. G. ルリー (P. G. Lurie) 及び J. M. ウィルソン (J. M. Wilson)、Surf. Sci. 65, 476 (1977) 及び S. V. ベッパー (S. V. Pappar)、Appl. Phys. Lett. 38, 344 (1981) によって発表された純ダイヤモンドの ELS スペクトルと一致している。

上述のように、本発明の方法は多量質量選択イオンビームで同時に実施することができる。かかる多量ビーム系は 1 成分より多くの成分をもつ膜の成長を可能にする。例えば、発育しつつあるダイヤモンド膜を二重ビーム装置で同時にドーピングして高熱伝導性の半導体を製造することができる。

好ましくは、多量ビーム装置中のビームラインは、比較的高い電流 (約 $1.0 \sim 5.00 \mu\text{A}$)、低エネルギー (約 $1.0 \sim 5.000 \text{ eV}$)、質量選択された、有用なサイズ (例えば直径約 2 cm) のイオンビームを生成する能力がある。このビームを、2 種以上の成分からなる膜の同時デポジションのため、又は非常に低い速度の異種原子による膜のドーピングのために探的上の 1 つのスポットへ集束することができる。別途では、同じ成分の多量ビームを用いてデポジション速度を増加させることができる。この方法はサブストレート上の純粋な及びドープされたダイヤモンド膜の成長に阻害されるものではなく、 SiO_2 、 SiC 、 BN 及び混合半導体 (例えば Ge 、 $InSb$ など) のような他の膜の成長のためにも使用できると解釈されるべきである。

二重ビームイオンデポジション系は第 3 図に模式示してある。この装置はプラットホームからなり、プラットホーム上には下記の設備が置かれている: 2 種のイオン源 (真イオンモシウムスペッタリングイオン源及び (又は) 正ガスイオン源)、2 つの質量

特表平2-500837 (13)

アナライザー偏向磁石、2 個のアインツェル (einzel) レンズ、
+ イオンビームを測定しかつ選択するため及び良好な真空状態を
保つための設備。この装置は、両方のイオン源からイオンビーム
流を生成させ、精選し、差し向か、かつ速度させてそれらが、選
別のバイアスによって、約 1.0 ~ 5.0 0.0 eV の範囲のエネルギー
で同時に標的のスポットを衝撃することができるよう設計さ
れている。UHV デポジションチャンバー 1 は試料匣、試料
マニピュレーター、導入装置及び表面分析設備を収容する。

第 3 図に於て、安全スクリーン 1 (ワイヤーケージ) が複数の
ビーム生成部分を包囲しており、ビーム生成部分には、イオン源
2、抽出器及びアインツェルレンズ 3、 \pm そらせ板 4 を有するポン
プ "T"、ポンプ "T" の下に置かれた 3.0 0.0 m/s のターボ
モレキュラーポンプ 5、偏曲磁石 6、ペロー 7、1.2 0.0 m/s イ
オンポンプ 8 が下に置かれている真空室、排気制限ビームセレク
ターアバーチャー 9、離脱自在のファラデーカップ 10、 \pm そ
らせ板 11、アインツェル集束用レンズ 12、及び被選択媒体
13 が含まれる。適当なバラメーターの選択を含む開発研究のため
には、超高真空デポジションチャンバー 1 に、好ましくは現
場表面分析技術のための手段を装備する。

セシウムスパッタリングイオン源はほとんどどのスパッタリング
可能な元素のイオンを生成させることができる。このスパッタリ
ングイオン源はイオン化されるべき元素でつくられまたは被選
された陰極と両極の熱タングタルヘリックス上で表面イオン化によ
て生成されたセシウムイオンを用いて陰極自体からのスパッタリ
ングを誘起させる。H⁺、アルカリ及び遷移金属、及び非金属
(C⁺、B⁺、P⁺、Al⁺、Si⁺) が日常的に生成されている。
H⁺ ビームは、チタン金属陰極を H₂ ガスで負荷し、次にこの陰

ム強度を測定するために 2 個のファラデーカップが設けられて
いる。ファラデーカップは、2 ビーム注入を開始又は停止させるた
めに同時に、あるいは単一ビーム試験用には個々に除去又は挿入
できるようになっている。室内の 2 個の x-y 静電式擇極界は各
ビーム標的上の同一スポットへ差し向けることを助ける。静電
式アインツェルレンズは各ビームが排気制限-ビームセレクター
アバーチャーから発散するとき標的へ集束させる。室内のすべて
の成分はそれぞれの位置を調節するための別々の手盤で個々に取
り付けられている。真空室は 1.2 0.0 m/s のスッター+イオン
ポンプで排気される。真空室及びその成分はすべて金属性及びセ
ラミック製であり、長時間 3.0 0.0 m/s へ真空ベーリングするこ
とができる。図示した装置では、被選択媒体は長さ約 6.3 5 cm (2.5 in)
でありかつ被選の集束効果を最小にするため入口及び出口に高透
明性グリッドを取り付けてある。

デポジションチャンバーは標準 UHV チャンバーでよく、精密
マニピュレーター上に取り付けた試料ホルダーを収容する。この
チャンバー内には、XPS、UPS、AES、LEED、SIMS、
トロドイオノスパッタリング及び反応分光測定、並びに不活性ガ
スイオンスパッタリングのような種々の現場表面分析機器用のボ
ートを設けることができる。図示した装置では、3.0 0.0 m/s の
イオンポンプ及びチタン昇華ポンプで排気を行う。全チャンバー
は、UHV (約 1.0 $\times 10^{-11}$ torr 未満) 標準を達成するために約 300
W にベーリングすることができる。

プロードビーム (直径約 2 cm) 高イオン流 (約 1.0 ~ 5.0 0
mA) 低エネルギー (約 1.0 ~ 5.0 0.0 eV) イオン源及び電源
を含む適当なビーム生成装置はナショナル・エレクトロニクス
・コーポレーション (National Electrostatic Corporation)

極をイオン源中で用いることによって生成された。これらの陰イ
オン源の 1 つは気体分子のイオン化及び正イオンビームの生成の
ために電子衝撃源と交換可能である。この方式で用いられるとき、
ビームライン電圧は正イオンの輸送のために逆転される。このイ
オン源は、十分な蒸気圧を有するほとんどの如何なる化合物からも
正の原子状及び分子状イオン (C⁺、CH₃⁺、C₂H₅などのようない
のビームを生成させることができる。

図示した装置では、各イオン源を 3.0 0.1 m/s のターボモレキ
ュラーポンプで排気する。ゲート弁を用いてこれらのポンプをイ
オン源から隔離する。

各イオン源用の抽出器-アインツェルレンズアセンブリは、好
ましくは、イオン源から出るイオンビームを最大約 2.4 keV へ加
速しかつビームをインジェクション磁石を通して排気制限-ビー
ムセレクター-アバーチャー上へ集束させるように配置されている。
このアセンブリは好ましくはすべて金属及びセラミック製であり、
約 3.0 0.0 m/s に焼くことができる。高圧電源は、最も好ましくは、
デポジション中全ビームエネルギーが変化しないように高精度に調
節される。抽出器-アインツェルレンズの後に静電式擇極界を取り
つけて排気制限-ビームセレクター-アバーチャーでの正確なビ
ームの位置決めの達成を助ける。偏曲磁石は ± 3.0^o に於て質量
エネルギー積 M_E / Z² = 1.8 [ここで M_E 及び Z_E はそれぞれ
粒子の質量 (amu)、エネルギー (MeV) 及び電荷である] を有
する。少なくとも約 3.0 の質量分解能が得られるべきである。

大真空室にはイオン源からのイオンビームを測定し、被選択媒体
及び標的のスポットへ差し向かかつ束束するための機器が入って
いる。図示した装置には、真空室の入口に 2 個の排気制限-ビー
ムセレクター-アバーチャーが設けられている。真空室内にはビー

(ミドルトン、ウイスコンシン 53562) から入手可能である。
イオンビームラインは、好ましくは加速レンズ、質量選択用磁気
セクター、被選レンズ、ラスターイングのための手段、圧力計、ボ
ンプ、電源などを含む。

適当なデポジションチャンバーはパーキン-エルマー・コーポ
レーション (Perkin-Elmer Corporation) のフィジカル・エレ
クトロニックス・ディビジョン (Physical Electronics Division)
(ホルダー、コロラド 80302) から入手可能である。これは
モデル 440 ULS チャンバー、モデル TNB-X ポンピングウェル、
モデル 04-745 リニヤートランスポーティングシステム、及びモデ
ル 214-0411 チタン昇華ポンプを含む。

適当な試料導入及びマニピュレーション装置はクルト J. レス
カー・カンパニー (Kurt J. Lesker Company) (クレアトン、ペ
ンシルベニア 15025) から入手可能である。これはモデル
V2HPT225 高精密試料トランスレーター、モデル SG-
04000MC 細シールドポンネット付きステンレス鋼製ゲート弁、
及びモデル VZVPZ38、VZVPZ100 及び VZVPZ
150 ビューポートを含む。

適当なガス導入装置もクルト J. レスカー・カンパニー (Kurt
J. Lesker Company) から入手可能である。これはイオン源中へ
及び主デポジションチャンバー中へガスを導入するためのモデ
ル MD-6 微細制御リード弁を含む。

2 ビーム装置は 2 成分化合物 (例えば BN、SiC、SiO₂) 又は多
重層化合物のデポジションが可能である。2 ビームデポジション
装置は H⁺ 又は Ar⁺ と共に炭素の同時デポジション並びに同時
ドーピングの可能性も見込んでいる。

逸縁体上へのデポジションを企画するとき、固有の電子源が無

い場合、荷電粒子の接觸による表面着電が問題を起こす可能性がある。プラズマ放電は常に中和用に有効な十分な電子を有する。イオンビームデポジション方法では、熱フィラメントから電子流を提供することによって表面中和を行ふことができる。

第1図及び第2図に示した比較的低イオン流を用いる研究はダイヤモンド膜成長の精密なパラメーターデータを得るために限り向けられたものである。このデータは、ダイヤモンド膜成長の生成及び成長に関する物理的及び化学的構造のより良い理解を得るために及び膜成長方法の確立のために用いられた。これらの研究に於ては、質量選択イオンビームデポジション技術の特徴のほとんどが利用される。装置性能を示す実験結果の簡単な要約を以下に示す。より詳細な実験結果の議論はカング (Kang) ら、*J. Chem. Phys.* 88, 5882 (1988)、カシ (Kasi) ら、*J. Chem. Phys.* 88, 5914 (1988)、カシ (Kasi) ら、*Phys. Rev. Lett.* 59, 75 (1987)、及びラバレイス (Rabaleis) ら、*サイエンス (Science)*, 239, 623 (1988) に記載されており、これらの記載は参考文献として本明細書に含まれるものとする。

第1図及び第2図に示した装置は種々の成長段階に於ける膜の化学的性質の現場診断のための手段を含む。種々の C⁺ イオン量での膜生成が種々の表面分析技術 (AES, XPS, UPS, ELS, ILS など) を用いて研究された。幾つかの逐次成長段階：炭化物、中間体、黒鉛、及びダイヤモンド膜成長段階が提出された。第5図は種々の成長段階のオーガーライン形を示す。その後のパラメーター研究はこれらの結果に基づいたものである。

1 ~ 300 eV の範囲の種々の C⁺ イオンエネルギーについての表面に於ける膜生成が研究された。かくして得られたデータか

ングステン及びゲルマニウムの表面上で同じ挙動が得られるようである。膜の接觸のために最も重要であり得る鮮明な炭化物界面はそのバルクでの炭化物が知られていないサブストレート上でも検出された。第10図に示される C⁺ 量による種々のサブストレートのオーガーライン形の変化はサブストレートの性質が炭素膜の構造及び成長速度に影響を与えることを示している。C⁺ デポジション中約 2×10^{-10} torr の水素背景圧下での膜生成が研究された。水素圧の膜生成への影響は検知されなかった。さらに、約 0.5 ~ 1.5 keV のエネルギーの H⁺ による同時衝撃は膜成長結果の後知できる変化を起さなかった。

多くの CVD 法ではダイヤモンド膜のデポジションのために水素を用いるので、本発明の方法によって行われるデポジション中の水素の存在の影響を知るために実験を行った。水素はデポジション膜中に含まれなかったので、低エネルギー C⁺ が表面から化学吸着されていた水素を追いだすと思われる。ほとんどの残留ガスについてはそうではないので、本質的に純粋な炭素 (又は他の単一化学種) 膜が所望ならば、デポジションチャンバーは水素気、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素及び窒素のような化学種を実質的に含んでいてはならない。一般に、デポジションチャンバー内の炭素、酸素、及び (又は) 窒素を含む残留ガスの合計分圧は約 10^{-10} torr 未満、より好ましくは約 10^{-11} torr 未満でなければならぬ。

Ni(111) 及び金上のダイヤモンド膜のデポジション後の純度も行った。ニッケルサブストレート上のダイヤモンド膜は純度上で不安定であることがわかった。AES 分析は純度前のデポジションしたままの膜についてはサブストレートのシグナルを検出できなかった。200 °C に於て、ニッケルのオーガーライン

ら、イオンエネルギーイオン量相関係が決定された。約 30 ~ 100 eV のエネルギーの脱離イオンはダイヤモンド膜生成に一様に有効であることが発見されたが、これより低いエネルギー及び高いエネルギーでは、各段階の生成に相当に高いイオン量が所要である。最終のダイヤモンド構造は約 20 eV 未満のエネルギーでは得られなかったが、これはイオンの運動エネルギーの重要な役割を強調している。炭化物から黒鉛への転移について得られた “相図” を第4図に示す。

デポジション膜の最初の一層は、サブストレートのニッケル (111)、シリコン (100)、多結晶性タンタル、タンゲン、及び金を形成するサブストレート原子に化学的に結合した炭化物層の形態をとる。該層は徐々に次の数層のデポジション層を通して、中間的構造を経てダイヤモンド構造へ変化する。この様なダイヤモンド構造は、スペクトル法により測定した結果を、純粋なダイヤモンド及びグラファイトについての結果と比較することにより確かめられている。C⁺ イオン量対 C⁺ 運動エネルギーとして表現された第4図中の相図は真なる構造の領域を示す。ダイヤモンド構造の生成のための最高 C⁺ エネルギー範囲は約 30 ~ 175 eV である。10 eV 未満では最終的ダイヤモンド構造が得られず、又、約 180 eV を越えるとこの最終的構造を得るために所要なイオン量が急増する。オーガーライン形は膜が不純物を含まないこと及び膜-サブストレート界面が鮮明であることを示す。膜は O₂ 化学吸着に対して不活性でありかつ低いスパッタリング収率を有することがわかった。

種々のサブストレートの物質上での膜成長が研究された。ニッケル (111)、シリコン (100)、及び多結晶性金について同じ定性的挙動が提出されかつ精密に研究された。タンタル、タ

が現われた。これは塵らかの Ni-C 相互拡散又は膜の再結晶及びアライアンス生成による可能性があると思われる。ニッケル中の炭素の溶解が、400 °C を越える温度に於けるニッケル LMM 強度の増加及び炭素 KLL ライン強度の減少によって検出された。C オーガーライン形の変化によって測定される黒鉛転移がこの溶解に付随していた。金サブストレート上では、875 °C の温度に於ても炭素の溶解は見られなかった。600 °C よりも高い温度に於てのみ顕著な黒鉛転移が生じた。

膜の熱 O₂ による攻撃並びに種々のエネルギー (約 10 ~ 300 eV) の種々のイオン種 (O⁺, Ne⁺, Ar⁺) によるスパッタリングに対する抵抗が研究された。本発明の方法で得られたダイヤモンド構造は、黒鉛又は炭化物膜とは異なり、O₂ 化学吸着に対して不活性であることがわかった。イオン種によるスパッタリング収率は、ダイヤモンド構造では炭化物膜又は未被覆のサブストレート物質の収率より少なくとも 3 倍低かった。

炭素デポジットの性質及び膜の生成は炭素オーガーライン形によって密接に連絡することができる。これらのライン形は化学的環境の指紋として働く。Ni(111) 上の C⁺ 量の関数としての炭素 KLL オーガーライン形の変化を第5図に示す。約 2×10^{-10} ~ 3×10^{-10} イオン/cm² の範囲の初期 C⁺ 量では、ライン形 (第5図) は炭化物 (Ni₃C) のライン形に対応する。デポジットはこの段階ではほぼ 1 単一層の厚さである。第5図は約 6×10^{-11} ~ 8×10^{-10} イオン/cm² の量に対応するライン形を示し、この場合には金属-炭素複合物層及び 3 次元炭素被覆層が成長し始める。さらに C⁺ デポジションを行うと、第5図及び第6図のスペクトルを特徴とする構造が生ずる。第5図のライン形は SP³ 構成黒鉛のライン形に似ているが、第6図の

特表平2-500837 (15)

ライン形は $S-P^2$ 混成ダイヤモンドの特性的サインである。スペクトルの低エネルギー部分ではダイヤモンド同素体と高純度との相違はさらに一層顕著である。黒鉛のスペクトルは約 8.0 eV と約 11.0 eV に、ダイヤモンドスペクトルには無い 2 つのピークを示す。

C+イオン量及びエネルギーの関数としての $N_1(111)$ 上の C+ デポジションの炭素掃面を描くために特性炭素オーガーライン形を用いた。この相図を第 4 図に示す。A-E 5 ライン形(第 5,6 図)は第 5,6 図のライン形からスムーズに変化し、交差点に対して正確な量を割当てることはできない。従って、第 5,6 図に対応する相は第 4 図には示されていない。 10.0 eV 未満のイオンエネルギーでは、炭素ライン形は第 5,6 図の最終的構造へ完全には変化しない。 $3.5 \sim 17.5 \text{ eV}$ の範囲では、転移はエネルギーにはほとんど無関係である。これはダイヤモンド膜デポジションのための量過エネルギーである。約 18.0 eV より大きいエネルギーでは、異なる相を得るために所要なイオン量が急増する。この領域では、C+イオンによる自己スパッタリング、格子損傷及び浸透の重要性の増加がこの現象の原因と考えられる。5.5(1.0) 及び 6.5(1.0) 上への炭素デポジションでは、第 5 図に示した転移と同じ転移を得るために所要なイオン量は $N_1(111)$ 上に於けるよりも高かった。この型のサブストレート表面のこの密度は、密接な炭化物の表面との整合 (registry) から生ずると考えられる。

準安定状態で物質の膜をデポジションさせるためには低エネルギーイオンビームを用いることができる。イオンビームによってデポジションされるエネルギーは局所的な過度的 "サーマルスパイク" をもたらす。この高エネルギー含量領域はエネルギーの消

せ衝撃する 2 ビームを用いることによって達成される。一方はダイヤモンドをデポジションさせるために用いられるが、他方はドーパントを供給する。ドーピングのレベルはビーム中のイオン流を調節することによって制御することができる。ダイヤモンド構造中の $S-P^2$ 混成結合を確立しないように低エネルギーを用いることが好ましい。別法では、サブストレート付近にドーパントの導入を置き、導入を加热してドーパント蒸気がイオンビームからの炭素イオンと同時にサブストレート上にデポジションするようとする。

半導体ダイヤモンドは、その大きいバンドギャップ、高いキャリヤー移動度及び熱伝導度、高い降伏界、放射線耐性、及び卓越した熱伝導率のために素子回路用の能力的な材料である。これらの性質は 1000°C 以上の温度に於て作動することができる超高温素子回路の可能性を示唆する。恐らく最も直接的には用途はミリメートル波電力増幅器及び発振器の分野である。しかし、他の重要な潜在的用途は高周波データ処理回路、スーパーコンピューター、及び高温センシングである。

ダイヤモンドは大きいバンドギャップをもつことが知られており、シリコン及びゲルマニウムのバンドギャップはずっと小さい。かくして、ダイヤモンドベース半導体は選ばれたドーパントの導入によってエネルギー準位の位置を調節するより良い機会を与える。このことは、高周波に於ける改良された性能がかかる半導体で得られることを意味している。ダイヤモンド中の電荷キャリヤーの移動度は、半導体と同様に、かつほとんどどの金属とは異なって、非常に高く、移動度は温度の増加と共に増加する。

ダイヤモンド中のドーパントイオン化エネルギーは典型的には 0.3 eV 付近である。かくして、室温に於てはドーパントの小分

量によって急速に消滅してい固体になると思われる。この結果、デポジション物質は、サーマルスパイクが消滅した後に持続している勃起された準安定状態中に堆積される可能性がある。例えば、本発明の方法を用いることにより、炭素イオンを用いてかかる準安定状態(すなわちダイヤモンド)で炭素膜をデポジションさせた。シリコン、遷移、銀、硫黄、及びゲルマニウムから同様な準安定性物質を製造することができると思われる。

イオンビームは小さい穴、アーチャ、道路などの内部へのダイヤモンド膜のデポジションに理想的に適している。直径は非常に小さいが長いアーチャ中へイオンビームを差し向けることができる。例えば、本発明の方法を用いて直径 0.782 mm (0.030 in)、長さ 2.54 cm (1 in) の穴の内面にダイヤモンド膜をデポジションさせた。炭素イオンの飛らかは穴を通り抜けて反対端から出たが、ビームには十分な発散があるので、イオンはアーチャの壁を衝撃し、ダイヤモンド膜で壁を被覆する。

ダイヤモンド薄膜は通常温度用途に於ける迅速冷却のために用いることができる。例えば、組織の冷凍は、液体窒素又は液体ヘリウム温度に冷却された銅ブロック上へ組織試料を急速に押しつけることによって典型的に達成される。これには少なくとも 2 つの問題がある。第一に、銅ブロックには不直伝導体である酸化物層がある。第二に、酸化物及び銅金属の熱伝導性によって熱散逸が制限される。これら両方の制限は、銅ブロック中に小さい孔をあけ、ブロック及び孔の内面をダイヤモンド膜で被覆することによって克服することができる。表面に沿って横方向に、及び周のバルク中へ垂直に両方向の熱散逸も容易になる。

上述したように、ダイヤモンド膜をドーピングして半導体にすることもできる。このことは、好ましくは同時にサブストレート

半導体ダイヤモンドは、その高い電気的作動性と、半導体の抵抗比トンネル的性質の抵抗の両方のために高い直列抵抗を示す。効率の高いドーパントイオン化には約 50.0 eV を越える温度が所要である。この高効率作動要求はどんなダイヤモンドデバイスプログラム上の場合でも最初に考慮されねばならない。シリコンについて開発された多くの技術(例えば P-Si、アルミニウム金属化など)はダイヤモンドには不適当のように思われる。ダイヤモンドベース集積回路が実用化される前に、パッケージング、レベル回路電体、金属化、及び接点技術の進歩がなされねばならない。高温作動が必要だということはダイヤモンドデバイスの充満速度が依然として問題であることを意味する。実事、しばしば引用される高い移動度値(例えば $2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)は室温で得られる。高温値はこれより小さくなるはずである。しかし、高温に於ける降伏界が良好であることが示されておりかつ過渡性ベーストランジスターの高温作動が示されている。

ダイヤモンドのドーピングは重大な問題である。イオン注入はアニーリングすることができない欠陥をもたらす。ある条件下では、これらの欠陥はドナーとして作用し、その結果は δ 形天然ダイヤモンドでトランジスターを製造するために用いられている。マイクロ波プラズマ CVD 成長中のドーピングはヒ素及び窒素の両方について示された。金、ニッケル及びタンクスチタンを含む種々の物質でショットキー接点が作られた。これらの中で最も重要なものは、金属自身の熱安定性が高いため及びおそらくダイヤモンドトランジスター界面で炭化物が生成することからも、明らかにニッケル及びタンクスチタンである。低温化学蒸着 (LPCVD) 二段化珪素は非常に低い表面状態密度を生じ得ることが示された。こ

の結果はダイヤモンドMOSFETの開発にとって重要である。ニッケル上のダイヤモンド膜は高温用途には不適当であることが見いだされた。技術的根拠でシリコンが好ましい。これは、生として広範な結晶成長及び製造技術が既に存在しているためでありかつシリコンの保護的酸化物がニッケルよりも高温作動をより優れできるものにしているからである。シリコンサブストレートはむしろダイヤモンドとの格子適合が悪く、これらの格子は3ダイヤモンド格子定数と2シリコン格子定数の共通期間を有する。このことは、界面が相当の欠陥をもっていても、バルクのエピタキシャル物質中に穴がないのでエピタキシャル成長の可能性を意味する。本発明の方針でSI(111)表面上にデポジションさせたダイヤモンド膜の予備的X線回折データはダイヤモンド格子がシリコン格子へエピタキシャルに配向していることを示す。

GaAs エピタキシャルトランジスター及びMOSFETのためには用いられる非平面状デバイス構造は最も容易にダイヤモンド膜技術へ移行されると思われる。さらに、あらゆるエピタキシャル技術を用いて透過性ベーストランジスターを製造できるとも考えられる。かかるデバイスは0.25 μmの立証された分解能と0.05 μmの整合精度とを有する現存の直記式電子ビームリトリトライ法によって製造することができる。金属化、LPCVD酸化物及び窒化物、LPCVDタングステン、イオン挿動蒸着(ion assisted evaporation)、スパッタリング及び反応性イオンエッティングのための装置が有効である。

本発明の低エネルギー、室温、質量分析付きイオンビームデポジション方法は種々のサブストレート上に化学的に結合した膜を生成することが示された。かかる膜は結晶性、多結晶性又は無定形である。本発明の方法は化学量論的膜を加めるための量保存性

デポジション方法を含む。しかし、本発明の方法は非化学量論的膜を加めるためのデポジション方法としても用いられる。かかる膜は固有の不純物原子価のために高度の反応性を示す可能性があり、従って種々の反応のための優れた触媒となり得る。

種々のサブストレート上へのダイヤモンド膜のデポジションは従来得られなかつ多くの物品の製造を可能にするであろう。より競利かつより耐久性の工作機械及び他のナイフ及び外科用メスのような切削用工具はかかる物品の切削面へダイヤモンド膜を適用することによって製造することができる。阻気データ記憶媒体、航空機の窓、及び光学レンズなどは、もしダイヤモンド膜で被覆されるならば、より耐摩耗性になるであろう。ダイヤモンド膜で被覆されたシリコン又はニッケルのような他のサブストレート物質は高密度集積回路及び高電力半導体の製造に用いることができる。例えば、ドーパントを加えることによってダイヤモンドに半導体性を与えることによって、ダイヤモンドからトランジスターを製造することができる。かかるトランジスターはマイクロ波周波数に於て高電力シグナルを取扱うことができる。

本発明のデポジション技術を用いることによって、典型的には反応しない元素からコンパウンド薄膜を製造することができる。本発明の方法を、炭素、シリコン、銅、ゲルマニウム、銀、セレン及びガリウムの準安定相を生成させることができる。

本発明の方法は、立方晶系(ダイヤモンド様)酸素並びに層状窒化酸素(黒鉛様)のデポジションのために用いることができる。窒化酸素の立方晶形はダイヤモンド自身を構成することが知られている。立方晶形への転移のための活性化エネルギーはイオンビームエネルギーから説明される。低エネルギー(約1~1.5 eV)N⁺イオンによる酸素の変化がデポジションルートである。

本発明の方法は、質量選択された陽イオンを用いることによるZrB₂、AlB₂及びTiB₂のような硼化物薄膜のデポジションにも適用可能である。

本発明の方法は、種々の金属の炭化物の薄膜の製造に用いることができる。これらの金属には、それらに阻害されるものではないが、シリコン、硼素、ゲルマニウム、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、ベリリウム、アルミニウム、イットリウム、インテルビウム、セリウム、ニッケル、タングステン、タンタル、チタン、及びカルシウムが含まれる。

本発明の方法は、種々の成分の多段階デポジションによる"ゼオライト様"物質膜の製造に用いることができる。例えば金属酸化物のアルミニウム及び珪素による逐次衝撃は酸素発離をもたらすことができかつランダムな金属酸化物微結晶を表面上に生成させることができる。

この方法は、公知の同素体の薄膜間の中間の性質をもつ薄膜の生成に用いることができる。

本発明の方法は、ゲルマニウム上の炭化物のような、熱エネルギーではサブストレートに対して反応性を示さない物質上への薄膜のデポジションに用いることができる。イオンビームの並進エネルギーが反応確率の克服に用いられる。

本発明のデポジション方法は、デポジションさせるべき特別な化学手段の限界、それらが典型的には反応しないサブストレートへ化学的に結合させる状況で用いることができる。このアイデアは、膜-サブストレート界面に物質質合体ではなく原子の單一層を生成させるということである。この化学種は、サブストレート表面原子を物質質合体の下層へ化学的に結合させる能力で選択されなければならない。

本発明のデポジション方法は、衝撃用化學種の化学的反応性を物理的運動量移動と組み合わせる。膜組成に対して真種の他のすべての化学種の結果的な除去が例えばアラズマ表面に関する有害な表面変性を減少にするのを助ける。

コーティング表面を調製するには膜の良好な接着を保証しかつ不純物の吸収を防止しなければならない。原子規模での清浄性は低エネルギーで作動する低量、反応性イオンビームの使用によって可能になる。最も好ましくは、イオン振ビームはデポジション物質自体のイオンからなる。

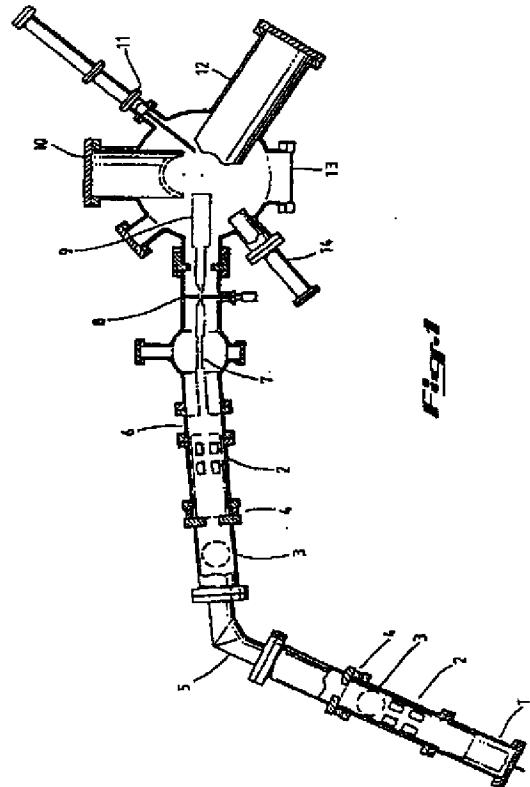
本発明の方法は、サブストレート上へ膜をデポジションさせ、次にサブストレートを溶解又は除去することによるフリー・スタンディング(free-standing)ダイヤモンド膜の製造に用いることができる。

超高真空条件が好ましいが、高フラックスでは、より高い圧力でも、高フラックスに於てはビーム自身が表面に原子的に衝突に保つことができる。

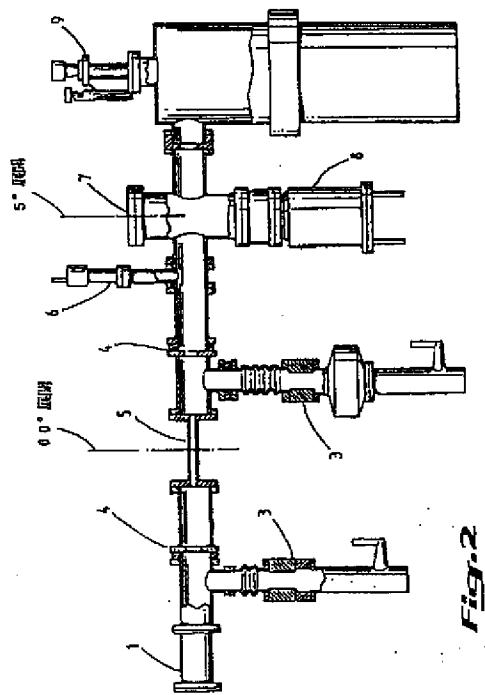
本発明の方法は、単結晶シリコン上にエピタキシャルダイヤモンド層を、結晶軸をシリコンの結晶軸と整合させて成長させるために用いることができる。

イオンビームデポジションは氮素イオンビームに対しては盤面に置かれた表面へのデポジションに最も直接に適用可能であるが、かかるビームの固有の効率を用いて複数デポジションでは直接被覆できない物品の裏面を被覆することができる。もし発散性イオンビームを裏面の近傍へ差し向けると、ビームからのイオンはそれでも裏面に衝突して所望の薄膜を与えることができる。イオンビームに所要の発散度を与えるために被覆面を特別に開拓することができる。

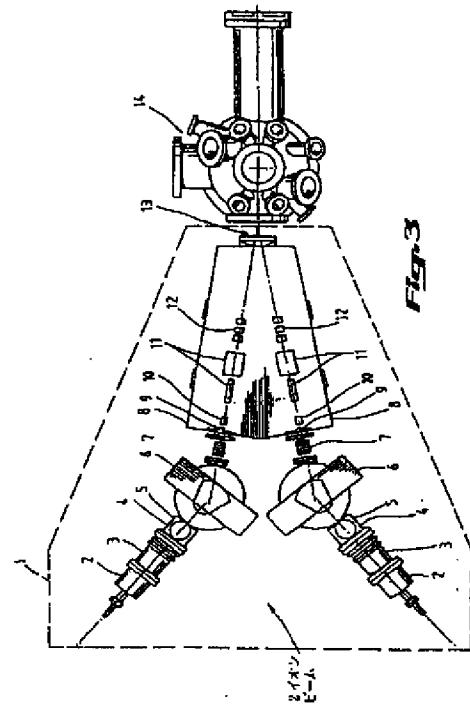
以上の記載は、米国特許法の要求によって、例示及び説明のために本発明の特別な実施態様に向けられた。しかし、当業者には明らかなように、本発明の範囲及び精神から逸脱すること無く、記載した方法及び組成物の多くの変更や変化が可能である。添付の請求の範囲はすべてのかかる変更や変化を包含すると解釈されるべきである。



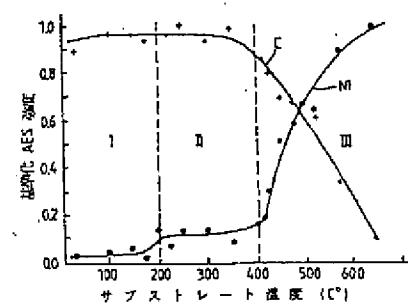
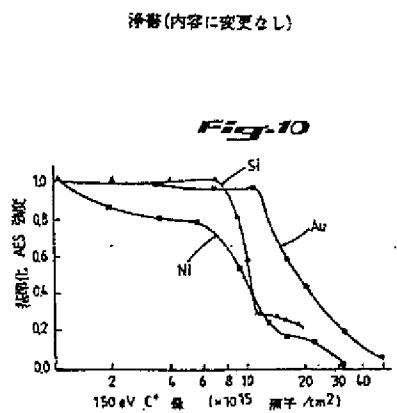
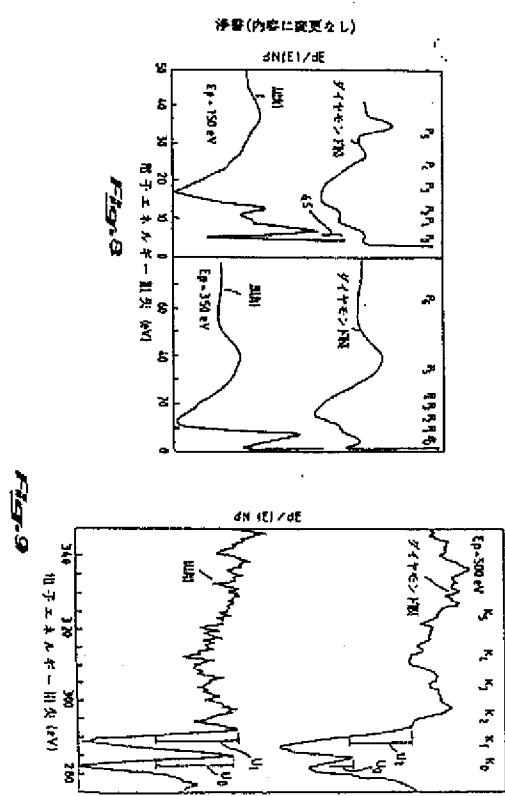
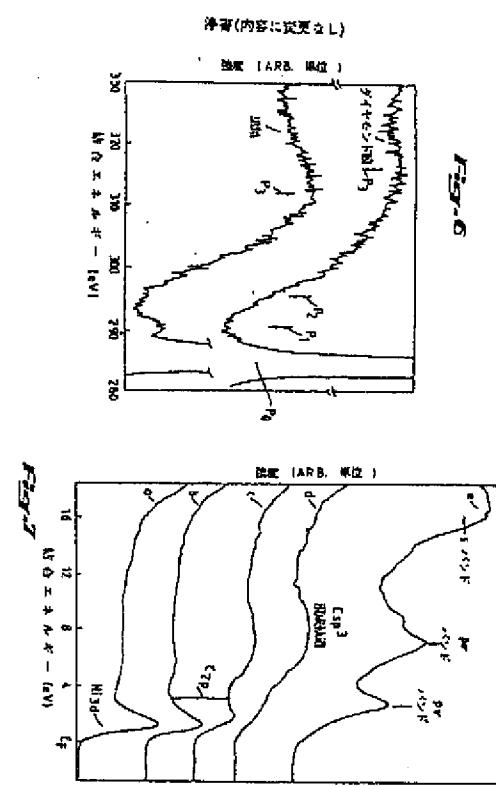
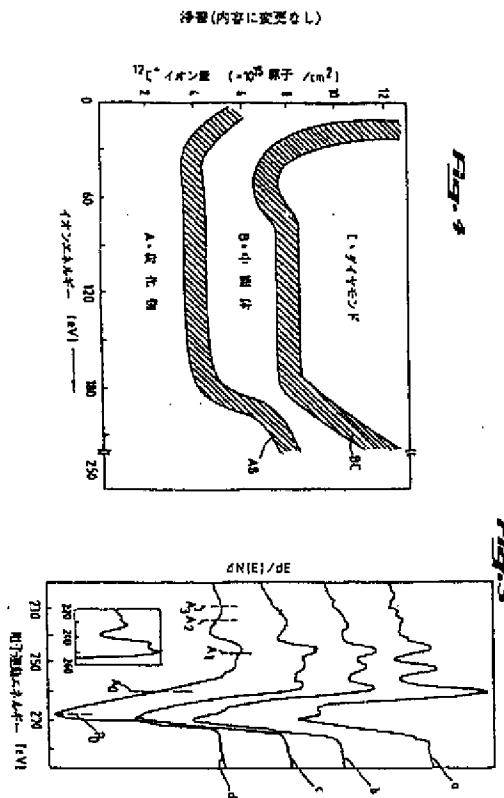
特許(内容に変更なし)



特許(内容に変更なし)



特表平2-500837 (18)



手続補正書(方式)

- 1.12. - 7

平成 年 月 日

特許庁長官 吉田文毅

1. 事件の表示 PCT/US88/02225

2. 発明の名称 ダイヤモンド膜のデポジション方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 ユニヴァーシティ オブ ヒューストン
ユニヴァーシティ パーク

4. 代理人

住 所 東京都千代田区内3丁目3番1号
電話(代) 211-6741

氏 名 (5995) 井澤 勉 中村 稔

5. 補正命令の日付 平成1年11月7日

6. 補正の対象

特許法第184条の5第1項の規定による
費画面の発明事項及び特許出願人の補
正権を認める書面

請求の範囲及び図面(第2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11図)の翻訳文
出願人が法人であることを証明する
書面――「原本は平成1年9月29日付
提出の特願平1-33251の局手続補正書
(方式)原本を証明するものと使用する」

7. 補正の内容 別紙のとおり

明細書、請求の範囲及び図面(第2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11図)
の翻訳文の添付(内容に誤りなし)
日本語

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (Select appropriate categories and relevant sub-categories)	
IPC 6: C 23 C 14/32	
II. FEE INFORMATION	
Non-patent Document(s) Disclosed in the Priority Document(s)	
Other Information	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category: DRAWINGS AND SPECIFICATIONS, AND ABSTRACTS OF THE RELATED DOCUMENTS	
X Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 19, no. 2, March/April 1974, American Institute of Physics (New York, US) J. Amano et al.: "Thin film deposition using low-energy ion beams. I. System specification and design", pages 1-9, see page 5, Abstract: right-hand column, lines 1-7; page 5/6; left-hand column, paragraph 2	
Y FR, A, 2294246 (A.W.V.A.R.) 5 July 1976, see claims 1-3; page 5, lines 15-21; page 1, lines 1-6	
Y FR, A, 2066947 (RCA CORP.) 13 August 1971, see claims 1-2	
A Journal of Applied Physics, vol. 55, no. 1, 1 January 1981, American Institute of Physics (New York, US) T. Miyazawa: "Preparation	
<small>Final document, disclosed when the international filing date or priority date was not in writing, and the earliest date of publication or disclosure of the document is not earlier than the international filing date or priority date, but a reference is not made to the international filing date or priority date.</small>	
<small>Final document, disclosed when the international filing date or priority date was not in writing, and the earliest date of publication or disclosure of the document is not earlier than the international filing date or priority date, but a reference is not made to the international filing date or priority date.</small>	
<small>Final document, disclosed when the international filing date or priority date was not in writing, and the earliest date of publication or disclosure of the document is not earlier than the international filing date or priority date, but a reference is not made to the international filing date or priority date.</small>	
<small>Final document, disclosed when the international filing date or priority date was not in writing, and the earliest date of publication or disclosure of the document is not earlier than the international filing date or priority date, but a reference is not made to the international filing date or priority date.</small>	
<small>Final document, disclosed when the international filing date or priority date was not in writing, and the earliest date of publication or disclosure of the document is not earlier than the international filing date or priority date, but a reference is not made to the international filing date or priority date.</small>	
<small>Final document, disclosed when the international filing date or priority date was not in writing, and the earliest date of publication or disclosure of the document is not earlier than the international filing date or priority date, but a reference is not made to the international filing date or priority date.</small>	
IV. CERTIFICATE	
Date of the Annual Committee of the International Bureau	Date of filing or late international search report
13th November 1988	12. 12. 88
International Searching Authority	International Examining Authority
EUROPEAN PATENT OFFICE	
Signed for and on behalf of the International Bureau FREDERIC VAN DER PUTEN	

II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)	
Category: DRAWINGS, AND SPECIFICATIONS, AND ABSTRACTS OF THE RELATED DOCUMENTS	
X Applied Physics Letters, vol. 29, no. 2, 15 July 1976, American Institute of Physics (New York, US) E.G. Spencer: "Ion-beam-deposited polycrystalline diamondlike films", pages 118-120, see page 118, left-hand column, paragraph 1; right-hand column, paragraph 1; page 119, left-hand column, paragraph 1	
A GB, A, 1485364 (MRC RESEARCH DEVELOPMENT CORP.) 8 September 1977, see claims 1, 2, 3, 6, 7, example 1	
A Thin Solid Films, vol. 50, 1978, Elsevier Sequoia, Lausanne, printed in NL G. Gaucherini: "Some trends in preparing film structures by ion beam methods", pages 135-144, see pages 140-142	
A GB, A, 2082562 (RECHERCHES DE STATE FOR DEFENSE) 10 March 1982, see claims 1-3, page 1, lines 93, 94	
A DD, C, 141029 (BREVILOGUE, E) 9 April 1980, see claims 1, 2	
A EP, A, 002472 (IBM) 27 June 1979, see figures 1, 2) claims 1-13	
A Applied Physics Letters, vol. 50, no. 3, 19 January 1987 American Institute of Physics (New York, US) A. Anttila: "Comparison of diamondlike coatings deposited with C ₂ and with a hydrocarbon ion beam", pages 132-134, see abstract; page 132, right-hand column	
A GB, A, 973805 (F. GRAEDICK) 28 October 1964, see claim 1; page 2, lines 66-93	

II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)	
Category: DRAWINGS, AND SPECIFICATIONS, AND ABSTRACTS OF THE RELATED DOCUMENTS	
A US, 3734769 (F. HIRSCHFELD) 22 May 1973, see figure 1; claims 1-8	
A FR, A, 2084956 (WHITTINGAKER CORP.) 17 December 1971, see page 7, lines 25-34; page 8, lines 32-37; page 6, lines 3-12	
A Journal of Applied Physics, vol. 42, no. 7, 1 January 1971 (US) S. Almberg: "Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon", pages 2953-2958, see page 2954, right-hand column; paragraph 3	

国際検査報告

US 8802225
SA 23463

This report lists the Patent Family members relating to the patent document cited in the corresponding search in our international search report.
The member(s) are contained in the European Patent Office (EPO) file as 13/11/83.
The European Patent Office is in no way liable for those portions which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent Family members	Publication date
FR-A- 2294246	09-07-76	None	
FR-A- 2065947	13-08-71	NL-A- 7015995 DE-A- 2094069 US-A- 3640811 GB-A- 1279221 EE-A- 758321 SE-B- 358771	05-05-71 15-05-71 08-02-72 28-04-72 01-04-72 04-02-73
GB-A- 1435164	09-09-77	None	
GB-A- 2082562	10-03-82	EP-A- 8 0048541 JP-A- 57111220 US-A- 4412801	21-03-82 10-07-82 01-11-83
DD-C- 141039		None	
EP-A- 0002472	27-06-79	US-A- 4151420 JP-A- 54080571 US-A- 4179112	24-01-79 27-05-79 18-12-79
GB-A- 973805		None	
US-A- 3734769	22-05-73	None	
FR-A- 2084956	17-12-71	DE-A- 2113175 GB-A- 1341759 US-A- 3904505	07-10-71 26-12-73 09-09-75

For more detailed Patent Family lists see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/83

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号
C 30 B 25/02 8518-4G

⑥發明者 カシ スリナンダン ラマムル アメリカ合衆国 テキサス州 77081 ヒューストン エルム 560
ティ 番 - 5900